

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ О.В. Борисов
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності _____ 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
(код і назва)

на тему: Модифікація електричних властивостей оксиду графену засобами
скануючої зондової мікроскопії

Виконав: студент 6 курсу, групи ДП-61м
(шифр групи)

_____ Малюта Сергій Васильович _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник _____ проф., проф., к.т.н. Борисов О.В. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант _____ с.н.с. ІФН НАНУ, к. ф.-м. н. Литвин П.М. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю _____ доц., доц., к.т.н. Орлов А.Т. _____

Консультант з інформаційних питань _____ ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. _____

Рецензент _____ завідуючий лабораторією «Оптичної субмікронної
спектроскопії» ІФН НАНУ, Стрельчук В.В., проф., д. ф.-м. .н. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2018 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інститут (факультет) _____ електроніки _____
(повна назва)

Кафедра _____ мікроелектроніки _____
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність _____ 153 «Мікро- та наносистемна техніка» _____
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри

(підпис) (ініціали, прізвище)

«___» _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Малюті Сергію Васильовичу
(група, прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації «Модифікація електричних властивостей оксиду графену засобами скануючої зондової мікроскопії» _____

науковий керівник дисертації: Борисов Олександр Васильович к.т.н., проф. _____ ,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__ р. № _____

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження: одно- та багатошарові флейки (пластинки) оксиду графену _____

4. Предмет дослідження фізичні процеси в флейках оксиду графену, які призводять до зміни його електричних властивостей під дією температури, локальних механічних модифікацій та електростатичного поля.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: розробити методику пробопідготовки для проведення топометричних та електричних вимірювань методами скануючої зондової мікроскопії, оптимізувати параметри вимірювань в режимі силової Кельвін-зонд мікроскопії та провідної атомно-силової мікроскопії, розробити апаратні скріпти для керованої механічної та

електричної модифікації поверхонь флейків вістря мікроскопу, провести експериментальні дослідження, зробити узагальнення та подати фізичну інтерпретацію отриманих результатів.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: Зображення поверхні оксиду графену, отримані за допомогою скануючого зондового мікроскопу. _____

7. Орієнтовний перелік публікацій: Виступ на конференції «Лашкарівські читання 2018», стаття в журналі «Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics», патент на корисну модель. _____

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальні дослідження	Литвин П.М. с.н.с лабораторії № 31 ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Морфометричні дослідження водних та спиртових осадів оксиду графену на поверхні оксиду кремнію та нікелю.	05.02.2018 – 11.02.2018	
2.	Дослідження механічних та електричних властивостей оксиду графену	12.02.2018 – 18.02.2018	
3.	Механічна модифікація пластинок оксиду графену і дослідження її впливу на властивості досліджуваного матеріалу.	19.02.2018 – 25.02.2018	
4.	Модифікація оксиду графену сильними електричними полями та дослідження її впливу на властивості досліджуваного матеріалу.	26.02.2018 – 04.03.2018	
5.	Обговорення результатів та написання звіту по переддипломній практиці	05.03.2018 – 11.03.2018	

Студент

_____ (підпис)

_____ (ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

_____ (підпис)

_____ (ініціали, прізвище)

Реферат

Пояснювальна записка містить 88 сторінок, 31 рисунок, 21 таблицю та 52 бібліографічних найменувань.

Актуальність роботи зумовлена потребою в нових методах літографії із нанометровою роздільною здатністю а також у дослідженні нових матеріалів для різних галузей науки і техніки.

В роботі розглянуті діагностичні та технологічні можливості скануючих зондових мікроскопів. Описані їх вимірювальні методики. Розглянуто різні методики скануючої зондової літографії. Наведені їх можливості, переваги та недоліки. Здійснено огляд властивостей та методів одержання оксиду графену. Описані перспективи його застосування. Встановлено особливості відновлення оксиду графену шляхом його температурного відпалу засобами Кельвін-зонд мікроскопії в режимі реального часу. Встановлені оптимальні параметри для проведення цієї технологічної операції. Здійснено наномеханічну модифікацію пластинок оксиду графену. Встановлені оптимальні параметри взаємодії зонду атомно-силового мікроскопу із поверхнею пластинок оксиду графену для їх керованої механічної модифікації.

Метою дослідження є розроблена методика керованої модифікації пластинок оксиду графену а також отримання інформації про зміну їх властивостей в реальному часі.

Об'єктами дослідження є методики нанозондової модифікації а також контролю в реальному часі електричних властивостей поверхні оксиду графену.

Предметом дослідження є параметри взаємодії зонду атомно-силового мікроскопу із поверхнею пластинок оксиду графену а також зміна її властивостей у процесі відновлення.

Методи дослідження включали в себе вимірювальні методики зондового мікроскопу, зокрема атомно-силову мікроскопію, провідну мікроскопію, силову Кельвін-зонд мікроскопію а також механічну скануючу зондову літографію.

Наукова новизна полягає у визначенні параметрів взаємодії зонду із поверхнею оксиду графену для здійснення механічної модифікації, а також дослідження властивостей його поверхні в процесі відпалу в реальному часі за допомогою силової Кельвін-зонд мікроскопії.

Результати наукових досліджень опубліковано у збірнику тез конференції «Лашкарьовські читання 2018» та у журналі «Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics»

Ключові слова: скануючий зондовий мікроскоп, атомно-силовий мікроскоп, силова Кельвін-зондова мікроскопія, провідна атомно-силова мікроскопія, скануюча зондова літографія, нанолітографія, оксид графену, відновлений оксид графену.

Abstract

The work contains of 88 pages, 31 figures, 21 tables and 52 bibliographic titles.

The urgency of the work is conditioned by the need for new methods of lithography with a nanometer resolution and also in the study of new materials for various branches of science and technology.

The master thesis considers diagnostic and technological capabilities of a scanning probe microscopy. Different methods of scanning probe lithography are considered. Their capabilities, advantages and disadvantages are presented. An overview of the properties and methods of obtaining graphene oxide is given. The prospects for its application are described. The peculiarities of graphene oxide reduction by temperature annealing are established by means of an in-situ Kelvin- probe microscopy. The optimal parameters for this technological operation are established. Nanomechanical modification of graphene oxide flakes was carried out. The optimum parameters of tip-surface interaction are established for controlled mechanical modification of the graphene oxide flakes.

The aim of the study is the developed technique for controlled modification of graphene oxide plates and also obtaining information about changing their properties in real time.

The objects of the research are the methods of nanoscale modification and also real-time monitoring of the electrical properties of the surface of graphene oxide.

The subject of the study are the parameters of the interaction of the probe of an atomic-force microscope with the surface of the plates of graphene oxide and also the change in its properties during the reduction process.

The methods of research included measuring scanning probe microscope techniques, in particular atomic force microscopy, conducting microscopy, Kelvin probe force microscopy and mechanical scanning probe lithography.

Scientific novelty consists in determining the parameters of interaction of the probe with the surface of graphene oxide for mechanical modification, and in studying the

properties of its surface during annealing in real time using the Kelvin probe force microscopy.

The results of scientific research were presented in the conference "Lashkarov's Readings 2018" and in the journal "Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics"

Keywords: scanning probe microscope, atomic force microscope, Kelvin probe force microscopy, conductive atomic force microscopy, scanning probe lithography, nanolithography, graphene oxide, reduced graphene oxide.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	11
1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ДІАГНОСТИЧНИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ СКАНУЮЧИХ ЗОНДОВИХ МІКРОСКОПІВ.....	12
1.1 Принцип роботи скануючих зондових мікроскопів.....	13
1.2. Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі атомно-силового мікроскопу.....	17
1.2.1 Зондові датчики, які використовуються в атомно-силовій мікроскопії.	18
1.3 Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі скануючого тунельного мікроскопу.....	21
1.4 Методики провідної атомно-силової мікроскопії, реалізовані на базі скануючого зондового мікроскопу.....	23
1.4.1 Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі провідного атомно- силового мікроскопу.....	25
1.4.2 Зонди що використовуються при роботі скануючого зондового мікроскопу в режимі провідного атомно-силового мікроскопу.....	27
1.5 Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі магнітно-силового мікроскопу.....	30
1.6 Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі електросилового мікроскопу.....	32
1.7 Скануюча зондова мікроскопія методом Кельвіна.....	33
1.8 Висновки	35
2. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЗОНДОВИХ МЕТОДИК НАНОЛІТОГРАФІЇ	36
2.1 Силова СЗМ-літографія.....	37
2.2 Струмова СЗМ-літографія.....	39

2.3 Пряме формування рисунка за допомогою СТМ (автоемісійний метод)	41
2.4 Формування рисунка за допомогою металу, отриманого розкладанням металоорганічного з'єднання	42
2.5 Струмова зондова літографія із застосуванням резисту	43
2.6 Спільне використання лазера і СТМ в зондовій нанолітографії.....	44
2.7 «Dip-pen» нанолітографія.....	45
2.8 Локальне анодне окислення за допомогою зонду СЗМ як метод нанолітографії	46
2.9 Висновки	48
3. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ	49
3.1 Методи одержання ОГ	50
3.2 Структурні характеристики ОГ	54
3.3 Застосування ОГ	55
3.4 Висновки	56
4. ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ	57
4.1 Обладнання для реалізації задачі відновлення оксиду графену.	58
4.2 Результати, отримані шляхом застосування вимірювальних методик скануючого зондового мікроскопу при відновленні оксиду графену	59
4.3 Висновки	63
5. МЕХАНІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ	64
5.1 Обладнання та матеріали для механічної модифікації поверхні ОГ	65
5.2 Програмування траєкторії руху зонду для проведення механічної модифікації оксиду графену.	66
5.3 Визначення оптимальних параметрів взаємодії зонду із поверхнею для проведення модифікації пластинок ОГ	67

5.4 Електричні властивості модифікованих пластинок оксиду графену	70
5.5 Висновки	72
6. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ	73
6.1. Опис ідеї проекту	73
6.2. Технологічний аудит ідеї проекту.....	74
6.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	74
6.4. Розроблення ринкової стратегії проекту	79
6.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	80
6.6 Висновки	83
ВИСНОВКИ.....	84
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ.....	85

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

АМ-СКЗМ – амплітудно модульована силова Кельвін-зонд мікроскопія

АСМ – атомно-силовий мікроскоп

ЕСМ – електросиловий мікроскоп

ЕШМ – мікроскопія електричного шуму

ЗС-АСМ – провідна змінного струму атомно-силова мікроскопія

КРП – контактна різниця потенціалів

НІМ – нанорозмірна імпедансна мікрометрія

П-АСМ – провідна атомно-силова мікроскопія

СЗМ – скануючий зондовий мікроскоп

СЗЛ – скануюча зондова літографія

СКЗМ – силова Кельвін-зонд мікроскопія

СТМ – скануючий тунельний мікроскоп

ЧМ-СКЗМ – частотно модульована силова Кельвін-зонд мікроскопія

ВСТУП

Розвиток сучасної науки і техніки зумовлює потребу в нових методах літографії. До них висуваються такі вимоги, як висока роздільна здатність, гнучкість технології, відносна дешевизна. Так звані «класичні» методи літографії (оптична, рентгенівська, електронно- та іонно-променева) в силу різних причин (неможливість швидкої оптимізації, можливість появи дефектів внаслідок здійснення цього технологічного процесу, висока вартість матеріалів) не завжди можуть їм задовольнити. В таких випадках доцільно застосовувати сучасні методики зондової літографії (СЗЛ), що проводяться із допомогою засобів скануючих зондових мікроскопів. Серед їх переваг потрібно виділити:

1. високу роздільну здатність
2. гнучкість процесу
3. відносну дешевизну матеріалів та обладнання
4. можливість безпосереднього контролю стану поверхні, в одному циклі із модифікацією
5. можливість модифікації поверхні по шаблону високої складності та на поверхні будь-яких матеріалів.

Також існує потреба в нових матеріалах в таких галузях як електроніка, сенсорика та енергетика. Перспективним матеріалом для застосування в них є оксид графену. Ряд його переваг, таких як доступність та легкість, можуть допомогти йому зайняти свою нішу чи не у всіх галузях сучасних науки та техніки.

В роботі буде реалізована направлена модифікація пластинок оксиду графену із використанням засобів атомно-силової мікроскопії (АСМ). Буде встановлена оптимальна сила взаємодії зонду із поверхнею для її контрольованої модифікації. Також будуть досліджені процеси відновлення оксиду графену, встановлені особливості та оптимальні параметри проведення цього процесу,

1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ДІАГНОСТИЧНИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ СКАНУЮЧИХ ЗОНДОВИХ МІКРОСКОПІВ

Скануючий зондовий мікроскоп – один із потужних сучасних пристроїв для дослідження морфології та локальних властивостей поверхні твердого тіла із високою просторовою роздільною здатністю. За останні десятиріччя скануюча зондова мікроскопія перетворилась в широко поширений і успішно застосовуваний інструмент для дослідження властивостей поверхні. На сьогоднішній день практично ні одне дослідження в області фізики поверхні і тонкоплівкових технологій не обходиться без застосування методів скануючої зондової мікроскопії. Її розвиток послугував також основою для розвитку нових методів у нанотехнології – технології створення структур із нанометровими масштабами [1].

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) - перший з сімейства зондових мікроскопів - був винайдений в 1981 році швейцарськими вченими Гердом Біннігом і Генріхом Рорером [2, 3]. У своїх роботах вони показали, що це досить простий і дуже ефективний спосіб дослідження поверхні з роздільною здатністю близькою до атомарної. Справжнє визнання дана методика отримала після візуалізації атомарної структури поверхні ряду матеріалів і, зокрема, реконструйованої поверхні кремнію. У 1986 році за створення тунельного мікроскопа Г. Біннігу і Г. Рореру була присуджена Нобелівська премія з фізики [1].

Слідом за тунельним мікроскопом протягом короткого часу були створені атомно-силовий мікроскоп (АСМ), магнітно-силовий мікроскоп (МСМ), електросиловий мікроскоп (ЕСМ) і багато інших приладів, які мають схожі принципи роботи і в цілому відносяться до сімейства скануючих зондових мікроскопів. В даний час зондова мікроскопія - це область техніки і прикладних наукових досліджень, що дуже стрімко розвивається [1].

1.1 Принцип роботи скануючих зондових мікроскопів

У скануючих зондових мікроскопах дослідження мікрорельєфу поверхні і її локальних властивостей здійснюється за допомогою спеціальним чином приготованих зондів у вигляді голок. Робоча частина таких зондів (вістря) має розміри близько десяти нанометрів. Характерна відстань між зондом і поверхнею зразків у зондових мікроскопах становить 0,1 - 10 нм. В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні типи взаємодії зонда з поверхнею. Так, робота тунельного мікроскопа заснована на явищі протікання тунельного струму між металевою голкою і зразком, що проводить струм; різні типи силової взаємодії лежать в основі роботи атомно-силового, магнітно-силового і електросилового мікроскопів [1].

Принцип реєстрації характеристик полягає в наступному. Взаємодію зонду із поверхнею характеризують деяким параметром P . Існує достатньо різка однозначна залежність параметру P від відстані зонд-зразок $P=P(z)$. Цей параметр можна використати для організації системи зворотного зв'язку (33), що контролюватиме відстань між зондом і зразком. Система 33 підтримує значення параметру P сталим. Якщо ця відстань змінюється, то система 33 змінює положення зонду таким чином, щоб підтримувати силу взаємодії зразку із поверхнею сталою. Таким чином можна підтримувати відстань між зондом та зразком з високою точністю. В існуючих зондових мікроскопах точність утримання відстані зонд-поверхня досягає величини $\sim 0.01 \text{ \AA}$. При переміщенні зонда уздовж поверхні зразка відбувається зміна параметра взаємодії P , обумовлена рельєфом поверхні. Система 33 відпрацьовує ці зміни так, що при переміщенні зонда в горизонтальній площині сигнал на виконавчому елементі виявляється пропорційним рельєфу поверхні. Для отримання візуального відображення здійснюють спеціальним чином організований процес сканування зразка. При скануванні зонд спочатку рухається над ним уздовж певної лінії (рядкова розгортка), при цьому величина сигналу на виконавчому елементі, пропорційна рельєфу поверхні, записується в пам'ять комп'ютера. Потім зонд повертається у вихідну точку і переходить на наступний рядок сканування (кадрова розгортка), і процес повторюється знову. Записаний таким чином при

скануванні сигнал зворотного зв'язку обробляється комп'ютером, і потім СЗМ зображення рельєфу поверхні будується за допомогою засобів комп'ютерної графіки. Поряд з дослідженням рельєфу поверхні, зондові мікроскопи дозволяють вивчати різні властивості поверхні: механічні, електричні, магнітні, оптичні та багато інших [1].

Для роботи зондових мікроскопів необхідно контролювати робочу відстань зонд-зразок і здійснювати переміщення зонда в площині зразка з високою точністю (на рівні долей ангстрема). Ця задача вирішується за допомогою спеціальних маніпуляторів - скануючих елементів (сканерів). Скануючі елементи зондових мікроскопів виготовляються з п'єзоелектриків - матеріалів, що мають п'єзоелектричні властивості. П'єзоелектрики змінюють свої розміри в зовнішньому електричному полі. Рівняння зворотного п'єзоефекту для кристалів записується у вигляді $u_{ij} = d_{ijk} \cdot E_k$, де u_{ij} – тензор деформацій, E_k – компоненти електричного поля, d_{ijk} – компоненти тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів. Вид тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів визначається типом симетрії кристалів. У різних технічних застосуваннях широкого поширення набули перетворювачі з п'єзокерамічних матеріалів. П'єзокераміка являє собою поляризований полікристалічний матеріал, що отримується методами спікання порошків з кристалічних сегнетоелектриків. Поляризація кераміки проводиться наступним чином. Кераміку нагрівають вище температури Кюрі (для більшості п'єзокераміки ця температура менше 300 °C), а потім повільно охолоджують в сильному (близько 3 кВ/см) електричному полі. Після охолодження п'єзокераміка має наведену поляризацію і набуває здатності змінювати свої розміри (збільшувати або зменшувати залежно від взаємного напрямку вектору поляризації і вектору зовнішнього електричного поля) [1].

У скануючій зондовій мікроскопії широкого поширення набули трубчасті п'єзоелементи (рис. 1.1). Вони дозволяють отримувати чималі переміщення об'єктів при відносно невеликих керуючих напругах. Трубчасті п'єзоелементи являють собою порожнисті тонкостінні циліндри, виготовлені з п'єзокерамічних матеріалів. Зазвичай електроди у вигляді тонких шарів металу наносяться на зовнішню і внутрішню поверхні трубки, а торці трубки залишаються не покритими. Під дією

різниці потенціалів між внутрішнім і зовнішнім електродами трубка змінює свої поздовжні розміри [1].

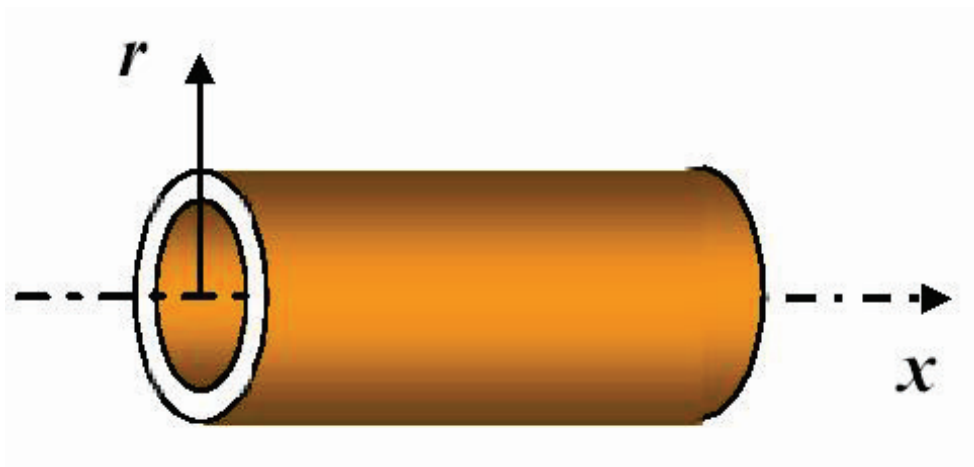


Рис. 1.1 Трубчастий п'єзоелемент [1]

З'єднання трьох трубок в один вузол дозволяє організувати прецизійні переміщення зонда мікроскопа в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Такий скануючий елемент називається триподом (рис. 1.2) [1].

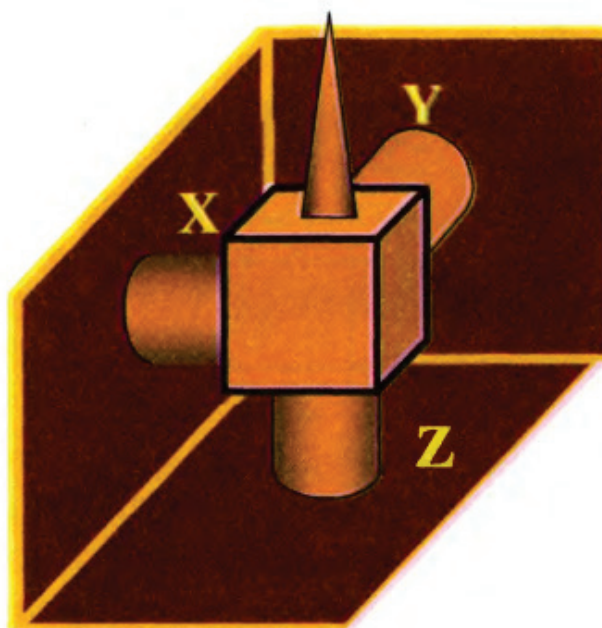


Рис. 1.2 Скануючий елемент у вигляді триподу, зібраний на трубчатих п'єзоелементах [1]

Недоліками такого сканера є складність виготовлення і сильна асиметрія конструкції. На сьогоднішній день в скануючій зондовій мікроскопії найбільш широко використовуються сканери, виготовлені на основі одного трубчастого

елемента. Загальний вигляд трубчастого сканера і схема розташування електродів представлені на рис. 1.3. Матеріал трубки має радіальний напрямок вектору поляризації [1].

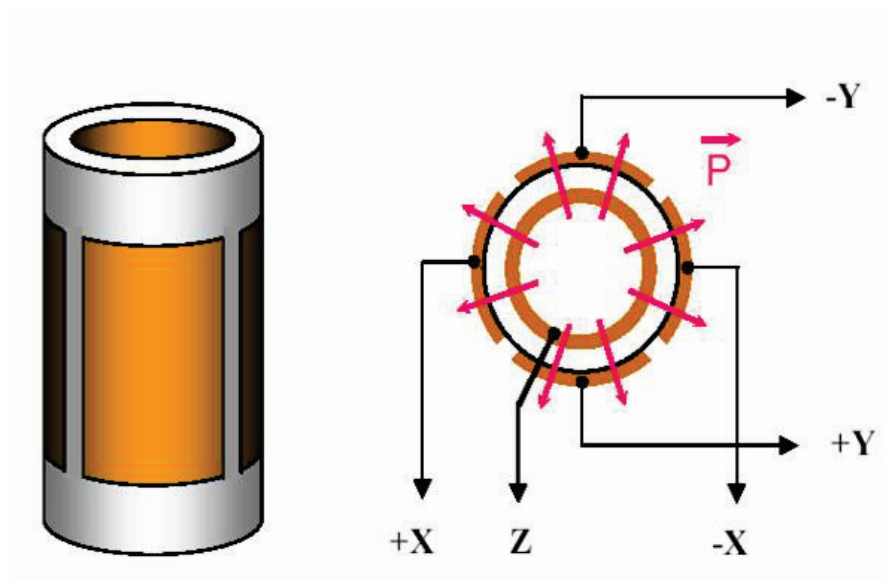


Рис.1.3 Трубчастий п'єзосканер [1]

Внутрішній електрод, зазвичай, суцільний. Зовнішній електрод сканера розділений по утворюючим циліндра на чотири секції. При подачі протифазної напруги на протилежні секції зовнішнього електрода (щодо внутрішнього) відбувається скорочення ділянки трубки в тому місці, де напрямок поля збігається з напрямком поляризації, і розтягнення там, де вони направлені в протилежні сторони. Це призводить до вигину трубки у відповідному напрямку. Таким чином здійснюється сканування в горизонтальній площині. Зміна потенціалу внутрішнього електрода щодо всіх зовнішніх секцій призводить до подовження або скороченню трубки по осі Z. Таким чином, можна реалізувати трьох координатний сканер на базі однієї п'єзотрубки. Реальні скануючі елементи часто мають складнішу конструкцію, проте принципи їх роботи залишаються такими ж самими [1].

1.2. Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі атомно-силового мікроскопу

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) був винайдений в 1986 році Гердом Біннігом, Келвіном Куейтом і Крістофером Гербером. В основі роботи АСМ лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею, для реєстрації якої використовуються спеціальні зондові датчики, що представляють собою пружну консоль з гострим зондом на кінці (рис. 1.4). Сила, що діє на зонд з боку поверхні, призводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда з поверхнею [1].

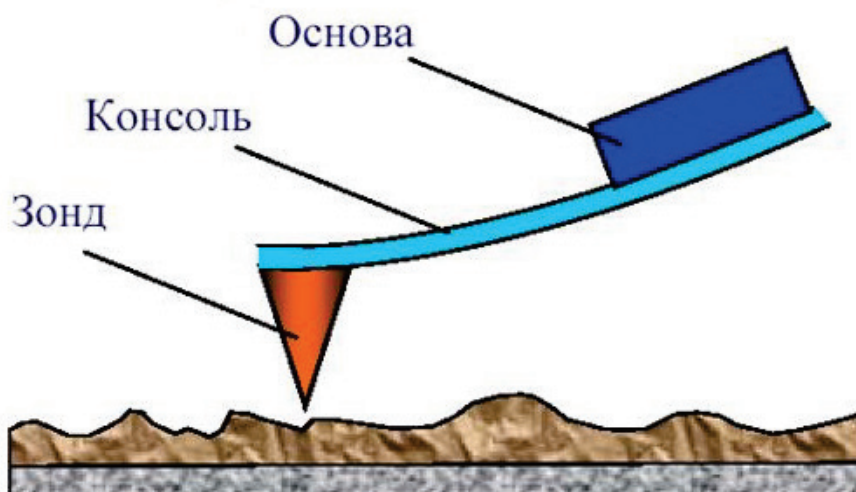


Рис. 1.4 Схематичне зображення зондового датчика АСМ [1]

Якісно роботу АСМ можна пояснити на прикладі сил Ван-дер-Ваальса [4]. Найчастіше енергію Ван-дер-Ваальсової взаємодії двох атомів, що знаходяться на відстані r один від одного, апроксимують степеневою функцією - потенціалом Ленарда-Джонса [1] (рис. 1.5):

$$U_{LD} = U_0 \cdot \left[-2 \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (1.1)$$

Перший доданок в даному виразі описує далекодіюче притягання, зумовлене, в основному, диполь - дипольною взаємодією атомів. Другий доданок враховує

відштовхування атомів на малих відстанях. Параметр r_0 - рівноважна відстань між атомами, U_0 - значення енергії в мінімумі.

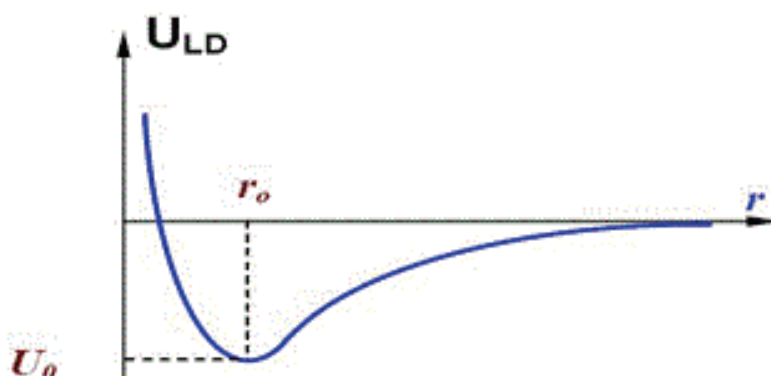


Рис. 1.5 Якісний вид потенціалу Ленарда-Джонса [1]

Потенціал Ленарда-Джонса дозволяє оцінити силу взаємодії зонда із зразком. Загальну енергію системи можна отримати, сумуючи елементарні взаємодії для кожного з атомів зонда і зразка.

Отримання АСМ зображень рельєфу поверхні здійснюють за допомогою реєстрації малих вигинів пружної консолі зондового датчика. В атомно-силовій мікроскопії для цієї мети широко використовуються оптичні методи.

1.2.1 Зондові датчики, які використовуються в атомно-силовій мікроскопії.

Атомно-силовий мікроскоп здійснює сканування поверхні за допомогою спеціальним чином виготовлених зондових датчиків (рис 1.6). Вони являють собою пружну консоль із гострим зондом на кінці, які отримують методами хімічного травлення або вирощування (наприклад в якості зонду може виступати вирощена спеціальним чином на кінці консолі вуглецева нанотрубка). Такі зондові датчики виготовляють традиційними для мікроелектроніки методиками, зокрема із застосуванням фотолітографій та подальшого хімічного травлення. Матеріалами для виготовлення цих приладів виступають, в основному, кремній та діоксид або нітрид. Причини, через які були вибрані ці матеріали, наступні: по- перше ці матеріали є

відносно дешевими і доступними, і по-друге, що найголовніше, розроблені технологічні методи роботи із ними.



Рис. 1.6 Схематичне зображення зонду атомно-силового мікроскопу [1]

Для проведення вимірювань один кінець кантилевера жорстко закріплюють в утримувачі, на іншому кінці розташовується, власне, голка, яка і здійснює картографування профілю поверхні. Радіус кривизни вістря зондів у сучасних атомно-силових мікроскопах знаходиться в межах 1-50 нм, залежно від того, яка технологія використовувалась при їх виготовленні. Кут при вершині в них складає порядку 10-20°.

Сила взаємодії зонду із поверхнею оцінюється за формулою:

$$F = k\Delta Z \quad (1.2)$$

де k – коефіцієнт жорсткості кантилевера, ΔZ - величина його вигину. Значення коефіцієнтів жорсткості кантилевера знаходяться в діапазоні 10^{-3} -10 Н/м, в залежності від того, які матеріали використовувались при їх виготовленні а також від лінійних розмірів, головним чином, самого кантилевера. При роботі атомно-силового мікроскопу режимах із використанням коливань (напівконтактний режим), важливу роль відіграють резонансні властивості самих кантилеверів.

Частоти власних коливань консолі із прямокутним перерізом можна визначити із наступної формули:

$$\omega_n = \frac{\lambda_1}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}} \quad (1.3)$$

де l – довжина консолі, E – модуль Юнга, J – момент інерції перерізу консолі, ρ – густина матеріалу, із якого виготовлена консоль. S – площа поперечного перерізу консолі, λ_l – числовий коефіцієнт (його значення варіюється у діапазоні від 1 до 100, в залежності від моди коливань (рис. 1.7)).

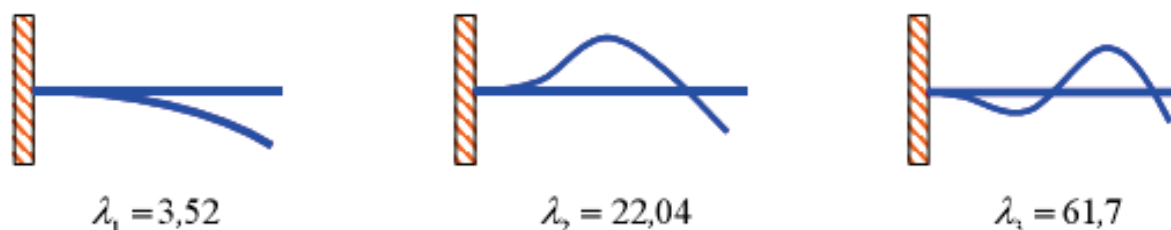


Рис. 1.7 Основні моди коливань консолі [1]

Найбільшого поширення в атомно-силовій мікроскопії здобули зондові датчики двох видів, а саме із кантилевером у вигляді балки прямокутного перерізу та із кантилевером у формі трикутника, утвореного вже двома балками.

Добре відомою є наступна практика, коли зондові датчики атомно-силових мікроскопів мають по декілька кантилеверів із різною або однаковою довжиною, які розташовані на різній висоті над поверхнею. Така реалізація дозволяє знизити собівартість цих датчиків. Щоправда при виведенні із ладу однієї із вимірювальних «голок» потрібно відламати її механічним способом. Враховуючи лінійні розміри кантилеверів, вирішення цієї задачі вручну потребує спеціальних навичок та застосування оптичного мікроскопу.

1.3 Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі скануючого тунельного мікроскопу

Історично, першим у сімействі зондових мікроскопів з'явився скануючий тунельний мікроскоп (СТМ). Принцип його роботи заснований на явищі тунелювання електронів через вузький потенціальний бар'єр між металевим зондом і зразком, що проводить струм у зовнішньому електричному полі. Вістря зонду підводиться до поверхні на відстань, як правило, менше 10 ангстрем. При прикладенні між ним і зразком невеликої напруги зміщення (як правило, від 0,01 до 10 В), через вакуумний проміжок починає протікати тунельний струм, порядку 10^{-9} А. Для підведення вістря зонду до поверхні на відстань декількох ангстрем і сканування вздовж поверхні використовується п'єзосканер.

Вважаючи, що електронні орбіталі локалізовані на кожній атомній ділянці, при скануванні поверхні зразку в горизонтальній площині з одночасним вимірюванням взаємодії по вертикальній осі, можна отримати зображення структури на атомарному рівні. Ця структура може бути реалізованою в двох режимах:

- 1) реєструється зміна тунельного струму а відстань зонд-поверхня підтримується сталою
 - 2) реєструється зміна положення вістря а тунельний струм підтримується сталим.
- На практиці найчастіше використовується другий режим [1].

В скануючій тунельній мікроскопії присутні три концепції сканування: власне сканування рельєфу поверхні, тунелювання та локальне зондування. Сканування, як засіб відображення рельєфу поверхні об'єкту реалізується також багатьма іншими методами, як то скануюча електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія та інші.

Електронне тунелювання з успіхом використовувалось для вивчення фізичних властивостей об'єктів задовго до появи скануючої тунельної мікроскопії. СТМ не містить лінз, тому зображення не спотворюється внаслідок аберацій. Енергія електронів, що, власне, формують зображення, не перевищує декількох електрон вольт (тобто менше за енергію типового хімічного зв'язку), що дозволяє

здійснювати неруйнівний контроль параметрів досліджуваного об'єкту. Для прикладу, в скануючій електронній мікроскопії для забезпечення високої роздільної здатності енергія досягає декількох кілоелектронвольт, і навіть мегаелектронвольт, що у свою чергу викликає появу радіаційних дефектів. Все це робить скануючий тунельний мікроскоп унікальним у своєму роді інструментом [1].

1.4 Методики провідної атомно-силової мікроскопії, реалізовані на базі скануючого зондового мікроскопу

Методи атомно-силової мікроскопії, комбіновані із додатковими каналами вимірювання струму, складають так звану струмочутливу скануючу зондову мікроскопію. Використання провідного зонду з гострим вістрям дозволяє вимірювати струм, що протікає через локальну ділянку зразка, з нанометровою роздільною здатністю, паралельно картографуючи рельєф поверхні цієї ділянки незалежною реєстрацією силової взаємодії зонд-поверхня. Ці методи дозволяють виміряти постійний, змінний струм та його флуктуації через контакт зонд-поверхня, надаючи надзвичайно важливу можливість дослідження із високою роздільною здатністю таких параметрів як електричний опір, імпеданс і шум у нанометровому діапазоні. Більше того, оскільки одночасно реєструються карти струмопереносу і топографії поверхні, то ці методи дозволяють встановити кореляцію між електричними властивостями і морфологічною структурою поверхні матеріалу.

За останнє десятиліття був розроблений цілий ряд струмовимірювальних методів на базі атомно-силового мікроскопу, зокрема для вимірювання постійних струмів (провідна АСМ - П-АСМ), змінних струмів (ЗС-АСМ та нанорозмірна імпедансна мікроскопія - НІМ) і шумів електричного струму (мікроскопія електричного шуму - ЕШМ).

Робота зондового мікроскопу в режимі П-АСМ подібна до роботи скануючого тунельного мікроскопу, в якому між зондом і зразком прикладається певна напруга та вимірюється тунельний струм між ними. Основною відмінністю між ними є тип використовуваного зонду. В СТМ використовується загострений металевий провід чи наконечник, а в провідній атомно-силовій мікроскопії – струмопровідний кантилевер. У П-АСМ між зондом АСМ і зразком прикладається постійна напруга зміщення і реєструється відповідний постійний струм, що протікає через зразок. На основі цих даних будується карта локальної провідності досліджуваної поверхні. Додатково варіюючи в певних межах напругу зміщення, можна вимірювати залежність електропровідності від струму зміщення в заданих ділянках поверхні. В

деяких випадках замість постійної напруги зміщення подається низькочастотна напруга, що дозволяє вимірювати диференціальну електропровідність (dI/dV).

У НІМ між зондом і зразком прикладається невелика змінна напруга і вимірюється відповідний змінний струм, за яким можна досліджувати локальний імпеданс, а отже і ємність. У цьому випадку, змінюючи частоту напруги зміщення або додатково прикладаючи постійну напругу можна досліджувати залежність імпедансу як функції частоти або напруги у відповідних точках поверхні.

В ЕШМ вимірюються флуктуації струму в межах певної частотної смуги без прикладання напруги зміщення. При цьому здійснюються локальні вимірювання спектрів електричного шуму властивого зразку. У даному випадку знову ж таки, якщо прикладати постійну напруга і варіювати її в заданих межах, то можна реєструвати залежність електричного шуму від прикладеної напруги.

Ці методики застосовуються при дослідженнях властивостей струмопереносу в зразках різного типу, таких як тонкі діелектричні плівки, мономолекулярні шари, окремі білки, вуглецеві нанотрубки, наноелектронні прилади та інтегральні кола. Такі дослідження виявляють особливості, які не спостерігаються традиційними методиками і очікується, що з часом скануюча струмовимірювальна мікроскопія стане стандартним інструментом для визначення електричних характеристик нанорозмірних систем.

Однак для реалізації потенційних можливостей методів скануючої зондової струмочутливої мікроскопії потрібно розв'язати ряд методичних труднощів, пов'язаних як із технічною реалізацією самого процесу вимірювань, так і інтерпретації отриманих даних. Так, наприклад, технічно досить важко забезпечити постійне значення площі контакту зонд-поверхня, у зв'язку із високою локальністю вимірювань найменші неоднорідності досліджуваної поверхні можуть суттєво змінювати характер вольт-амперних характеристик. Неконтрольовані модифікації вістря зонду (прилипання адсорбенту з поверхні чи стирання провідного покриття), можлива модифікація поверхні при взаємодії із зондом (механічна деформація,

зміни викликані високою густиною струму в контакті) також суттєво ускладнюють локальну нанозондову діагностику електрофізичних параметрів поверхонь.

1.4.1 Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі провідного атомно-силового мікроскопу.

Найбільш вживаним методом струмочутливої АСМ є П-АСМ [5]. Як вже згадувалося вище, у П-АСМ в кожній точці сканованої поверхні реєструється постійний електричний струм і при прикладанні постійної напруги зміщення V між вістрям АСМ і другим електродом (провідна підкладка або електрод, розташований на поверхні зразка). Для успішного виконання цієї схеми вимірювання потрібно вибрати відповідний провідний зонд, режим вимірювання та передпідсилювач струму (рис. 1.8).

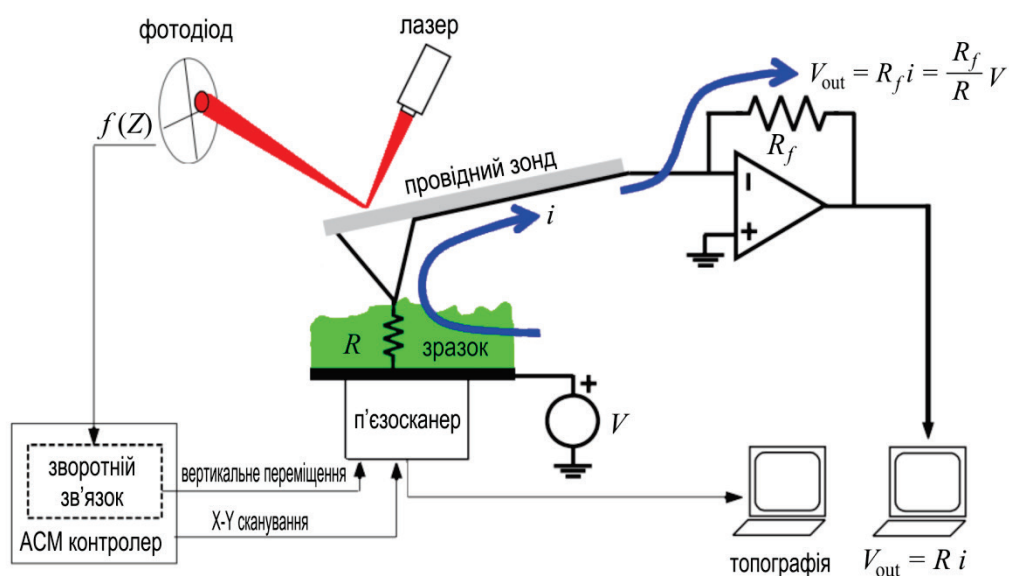


Рис. 1.8 Схема установки для П-АСМ постійного струму (R – опір досліджуваного зразка)

Вимірювання струму здійснюється з використанням трансїмпедансного підсилювача з різною величиною коефіцієнта підсилення. На рис. 1.11 показана схема вольт-амперного підсилювача, який є досить поширеним в П-АСМ. Він складається з операційного підсилювача напруги, керованого струмом. Зворотній

зв'язок потенційно заземленої точки (інвертуючий вхід операційного підсилювача) дозволяє виміряти струм $i_i(t)$, що протікає через досліджуваний зразок, який перетворюється опором зворотного зв'язку R_f в напругу. На виході підсилювача отримуємо напругу $V_{out}(t) = R_f i_i(t)$. Вибір резистора R_f є визначальним для характеристики вимірювального кола. Крім задавання коефіцієнту підсилення струм-напруга, цей резистор також відповідальний за рівень апаратного шуму і час встановлення сигналу, тобто ширину смуги пропускання підсилювача. В цій схемі головним джерелом шуму при низькій частоті є тепловий шум опору зворотного зв'язку рівний $4kT/R_f$. Тому, щоб поліпшити роздільну здатність по струму, необхідно вибрати якомога більший по номіналу резистор зворотного зв'язку. Наприклад, для вимірювання величини струму від наноампера і до пікоампера, як у випадку діелектричних матеріалів [6, 7], необхідний резистор зворотного зв'язку величиною в кілька сотень МОм. Певною незручністю такого кола є те, що використовуючи резистор великого номіналу, паразитна ємність C_f шунтує резистор R_f , як показано на рис. 1.9, а отже, зменшує частотний діапазон $1/2\pi R_f C_f$. Не дивлячись на те, що величину паразитної ємності можна зменшити налаштовуючи схему зворотного зв'язку, зменшити її нижче ніж декілька сотень фемтофарад не можна. Тому частотний діапазон таких підсилювачів обмежений кількома кілогерцами. Разом з тим, для П-АСМ вимірювань, де реєструється тільки постійний струм, ця трансімпедансна конфігурація підсилювача (де підсилювач напруги управляється струмом) є такою, що задовольняє необхідним вимогам.

В мікроскопі, що використовувався мною для дослідження властивостей та модифікації оксиду графену реалізовано дводіапазонний режим вимірювання струму із чутливостями 1 нА/В (підсилення по струму 10^9) та 100 нА/В (підсилення по струму 10^7) при варіаціях напруги зміщення ± 12 В. Такі значення параметрів забезпечують надійне вимірювання струмів від 1 пА до 10 нА у першому діапазоні та від 100 пА до 1 мкА у другому.

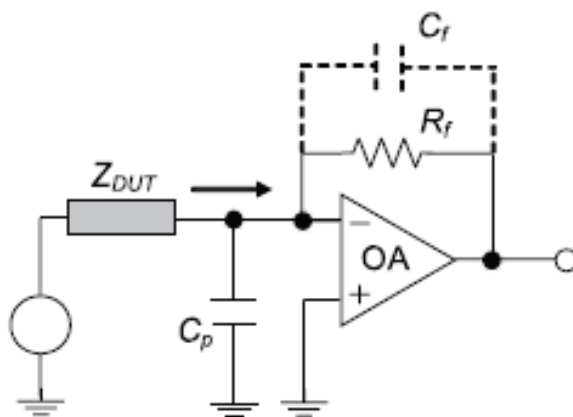


Рис. 1.9 Схема трансімпедансного підсилювача П-АСМ

1.4.2 Зонди що використовуються при роботі скануючого зондового мікроскопу в режимі провідного атомно-силового мікроскопу.

Провідні зонди, використовувані в П-АСМ, є стандартними зондами для АСМ і, як правило, виготовляються з кремнію або нітриду кремнію, покритого тонким провідним шаром золота, платини або легovanого алмазу. Головні вимоги, яким повинен задовольняти зонд в П-АСМ – низька здатність до забруднення і зносу (стирання чи відшаровування). Зонди з металевим покриттям не дуже добре задовольняють цим вимогам, так як металевий шар товщиною 20-30 нм дуже швидко забруднюється, або ж відшаровується через тертя між вістрям і зразком під час контакту і, таким чином, швидко стає непридатним для вимірювань. Особливо серйозну проблему представляє забруднення вістря навіть у випадку дуже ретельної підготовки зразка: на його поверхні завжди присутній шар адсорбенту і сторонні частинки, які можуть легко переміститися на поверхню зонду при скануванні, а особливо при прикладанні напруги зміщення (тут може мати місце ефект електростатичного прилипання).

Для продовження терміну використання металізованих зондів область зразка для дослідження спочатку вибирається в динамічному режимі вимірювань АСМ (зонд вібрує над поверхнею і постійний контакт зонд-поверхня відсутній) і, коли

необхідно виконати вимірювання струму у нанорозмірному діапазоні, режим сканування поверхні змінюється на контактний.

Найкращими зондами, з точки зору опору зносу є зонди, вкриті провідною алмазною плівкою [8–10] (рис. 1.10).

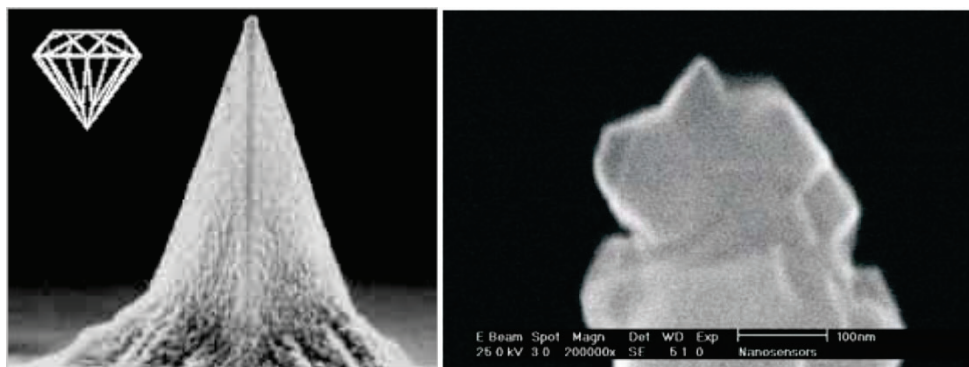


Рис. 1.10 Отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопу зображення зонду DT-NCHR (NanoWorld Innovative Technologies) із 100 нм провідним шаром полікристалічного алмазу[11]

Надзвичайно тверде провідне покриття таких зондів забезпечує експлуатацію у контактному режимі вимірювань протягом декількох днів, таким чином реалізуючи можливість для надійних електричних вимірювань. Однак їх використання обмежене великим радіусом кривизни вістря (100-200 нм, проти 20-30 нм в металізованих зондів) та високим внутрішнім опором, що може бути обмежуючим фактором для здійснення вимірювань на зразках із низьким опором як, наприклад, вуглецеві нанотрубки.

Також слід зауважити, що оскільки вимірювання проводяться на повітрі, то наступним критичним параметром стає чистота поверхні зразка, яка визначає якість контакту зонд-поверхня. Основними забрудненнями є конденсована з повітря вода та вуглеводні. Під час сканування вістря покривається цими забрудненнями і втрачає свою провідність. Пасивація вістря призводить до зміщення значень струмів, які реєструються. Провідність вістря іноді можна відновити, подавши імпульс значної напруги.

Слід відзначити, що правильний вибір полярності та величини напруги, прикладеної до зонду та зразка дозволяє суттєво зменшити вірогідність забруднення зонду та неконтрольованої модифікації досліджуваної поверхні. Так у режимі картографування провідності поверхні метод П-АСМ є дуже близьким до скануючої тунельної мікроскопії (СТМ). Розглянемо випадок, коли потрібно провести вимірювання поверхні напівпровідника на якій присітній шар оксиду. В СТМ зонд реєструє електрони, які тунелюють в повітря(вакуум), в П-АСМ – електрони, які тунелюють крізь шар окислу. Якщо до зразка прикладена негативна напруга, то зонд виступає у якості колектора електронів (площа контакту 10-50 нм²). Така схема прикладання напруги є привабливішою, оскільки по-перше характеристики бар'єру «напівпровідник-оксид» є значно краще передбачуваними, ніж бар'єр «П-АСМ зонд-оксид». По-друге, зона емісії для інжектування з підкладки є однорідною і, в основному, залежить від площі контакту зонд-поверхня. Тоді як у протилежному випадку інжектування із зонду, зона емісії залежить від радіусу кривизни зонду та випадкової конфігурації самого вістря. По-третє, оскільки зонд постійно перебуває в контакті з гідрофільною поверхнею, то постійно переміщає воду та різноманітні домішки і забруднення поверхні. Прикладання напруги зміщення викликає появу сильного електричного поля між зондом та підкладкою, яке іонізує краплі води і утворені ОН-іони відіграють роль оксидантів для хімічних реакцій. Якщо на зонді негативний потенціал, то ОН-іони будуть притягуватись до поверхні зразка, де модифікуватимуть поверхню, перешкоджаючи протіканню струму. Якщо на вістрі позитивна напруга, то ОН-іони притягуватимуться до нього і поверхня модифікуватись не буде, хоча існує ймовірність модифікації вже самого зонду.

1.5 Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі магнітно-силового мікроскопу

Магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) [1] був винайдений Мартіном та Вікрамасингхом у 1987 для дослідження магнітних властивостей зразків. Магнітно-силова мікроскопія є ефективним методом магнітних досліджень на субмікронному рівні. Зображення, які отримуються із допомогою МСМ відображають просторовий розподіл деяких параметрів, що характеризують магнітну взаємодію зонд-зразок, тобто силу взаємодії, амплітуду, фазу коливань магнітного зонду і т. ін. В якості датчиків для магнітно-силового мікроскопу використовуються звичайні кремнієві або нітридні зонди атомно-силового мікроскопу, які покриті тонкою феромагнітною плівкою. МСМ вимірювання дозволяють із високою просторовою роздільною здатністю досліджувати магнітну доменну структуру, здійснювати запис або зчитування інформації в магнітному середовищі, досліджувати процеси магнітного перемагнічування і багато інших.

Найважливішою задачею МСМ є розділення магнітного зображення від зображення рельєфу. Для вирішення цієї проблеми вимірювання проводяться із використанням двохпрохідної методики. На першому проході визначається рельєф поверхні із використанням методик атомно-силового мікроскопу. На другому проході зонд піднімається над поверхнею, і, таким чином, на нього перестають впливати короткодійні сили Ван-дер-Ваальса, а залишаються лише далекодійні сили (магнітні) (Рис. 1.11).

На другому проході можливе застосування двох методів:

- 1) Статична МСМ. При використанні цього методу, реєструється обумовлене магнітною взаємодією між зондом та зразком відхилення зонду, який не коливається.
- 2) Динамічна МСМ. При такому методі, на другому проході для визначення параметрів магнітної взаємодії використовуються резонансні коливання зонду (як і в переривчасто-контактному методі АСМ).

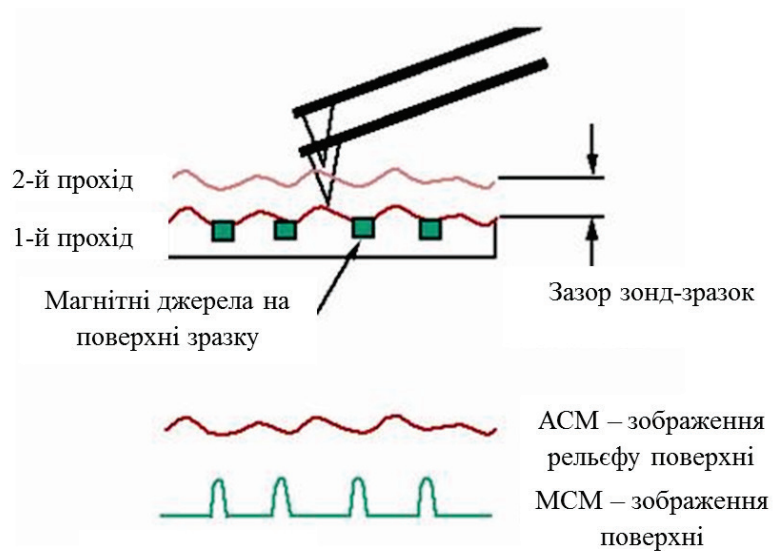


Рис. 1.11 Взаємодія зонду МСМ під час застосування двопрхідної методики із зразком, на поверхні якого присутні магнітні домени [1]

1.6 Робота скануючого зондового мікроскопу в режимі електросилового мікроскопу

Електросилова мікроскопія (ЕСМ) – це спеціальний режим скануючої зондової мікроскопії, що дозволяє отримувати інформацію про градієнт електричного поля над поверхнею зразка, а також про величину і знак локалізованих на ній зарядів. В електросиловій мікроскопії для отримання інформації про властивості поверхні використовується електрична взаємодія між зондом та зразком. ЕСМ може застосовуватись для перевірки якості контактних з'єднань, виявлення зв'язаних зарядів, читання і запису інформації методом зміни розташування зарядів на поверхні.

Апаратна реалізація електросилового мікроскопу по принципу своєї побудови багато в чому схожа із магнітно-силовим мікроскопом. В ЕСМ так як і МСМ, головною проблемою при проведенні вимірювань є розділення зображення рельєфу від впливу на вихідний сигнал взаємодії зонду з поверхнею посередництвом сил електростатичної природи. Для вирішення цієї задачі в електросиловій мікроскопії застосовується така ж як і в магнітно-силовій мікроскопії двопрхідна методика. В якості зондів для ЕСМ використовуються зонди АСМ із електропровідним покриттям.

1.7 Скануюча зондова мікроскопія методом Кельвіна

Силова Кельвін-зонд мікроскопія (СКЗМ), або мікроскопія поверхневого потенціалу, знайшла широке застосування, починаючи від досліджень корозії сплавів, фотоелектричних ефектів в сонячних батареях, процесів струмопереносу в напівпровідникових структурах і закінчуючи дослідженнями біологічних об'єктів в діелектричних рідинах. СКЗМ разом з провідною АСМ, є двома найчастіше використовуваними інструментами для дослідження параметрів матеріалів в нанорозмірному діапазоні, і є взаємодоповнюючими. Проте, у СКЗМ певною мірою обмежена просторова роздільна здатність і недостатня відтворюваність та точність вимірювань що знижує її інформативність в деяких важливих застосуваннях, таких, як, наприклад, локалізація донорів і акцепторів в нанорозмірних шарах, розпізнавання компонент в композиційних матеріалах, локалізованих зарядів в ізоляторах та ін.

СКЗМ вимірювання базуються на тому, що коли два різних провідники приведені в електричний контакт, наприклад, через зовнішній провідний контакт, електрони будуть перетікати від електроду з меншою роботою виходу до електроду з більш високою, вирівнюючи енергії Фермі. Якщо ці електроди виконані у формі плоского конденсатора, то рівні й протилежні за знаком заряди будуть індукуватись на поверхнях. Потенціал, який встановлюється між цими двома поверхнями (контактна різниця потенціалів (КРП), або поверхневий потенціал) дорівнює різниці робіт виходу із двох матеріалів. На цьому принципі працює класичний метод Кельвіна. З технічної точки зору, вимірювання КРП є досить простим. Зовнішній потенціал (так званий вирівнюючий потенціал) прикладається до конденсатора і поступово збільшується поки ці індуковані поверхневі заряди не зникнуть. У цей момент, величина зовнішнього потенціалу буде дорівнювати КРП. Відмінність методів СКЗМ, в основному, полягає тільки в тому як фіксується цей стан, в якому відсутній заряд.

Ідея вимірювання КРП в СЗМ була висунута набагато раніше, і в цій методиці використовувався метод вібруючого електроду і було введено поняття "занулення". Зонд, який вертикально коливається над зразком викликає зміну ємності зі зміною

відстані. Це спричиняє рух зарядів, приводячи до появи змінного струму. Вирівнюючий потенціал, при якому змінний струм відсутній, (він та би мовити «зануляється»), відповідатиме КРП. Ця методика дала поштовх розвитку систем, які автоматично відстежують зміни контактного потенціалу, пов'язані зі зміною роботи виходу електронів із зразка.

На сьогодні існує два, відносно простих, поширених способи картографування КРП в нанометровому діапазоні: амплітудно модульована СКЗМ (АМ-СКЗМ), де вимірювання проводиться за величиною сили електростатичної взаємодії зонд-поверхня та частотно модульована СКЗМ (ЧМ-СКЗМ) – за градієнтом силової взаємодії.

1.8 Висновки

Проведений аналіз технологічних можливостей скануючого зондового мікроскопу дозволяє сказати, що цей пристрій є одним із головних засобів в багатьох галузях сучасних наукових досліджень. Його багатофункціональність дозволяє отримувати відомості про різні такі властивості матеріалів як рельєф, магнітні та електричні властивості. Крім того силова Кельвін-зонд мікроскопія дозволяє розрізняти різні матеріали на поверхні по їх роботі виходу, що значно розширює коло застосувань вимірювальних методик СЗМ.

2. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЗОНДОВИХ МЕТОДИК НАНОЛІТОГРАФІЇ

Серед найбільш доступних методів створення наноструктур можна виділити зондові методи нанолітографії. З моменту створення скануючого тунельного, а потім і атомно-силового мікроскопів, скануючі зондові мікроскопи стали не тільки аналітичними приладами, а й інструментами для локального модифікування і структурування матеріалів на нанометровому рівні. Скануючі зондові мікроскопи - це системи, здатні контролювати переміщення атомарно-гострого зонду в безпосередній близькості від поверхні підкладки з субнанометровою точністю. Методи скануючої зондової мікроскопії широко застосовуються в нанотехнології та, зокрема, можуть бути використані при проведенні літографічних операцій з нанометровою роздільною здатністю. За допомогою зонда СЗМ можна робити як локальну модифікацію рельєфу поверхні, так і локально змінювати її фізико-хімічні властивості.

Методи локального зондової літографії можна класифікувати в залежності від виду фізичного чи хімічного впливу, що визначається середовищем, яке розділяє зонд і підкладку. Зондові мікроскопи зазвичай використовують в атмосферних умовах або у вакуумі. В атмосферних умовах вода, адсорбована на поверхні, формує меніск між зондом і поверхнею, який грає важливу роль у зондових методах нанолітографій. У переважній більшості методів локального зондового модифікування поверхні, потрібно створення напруженості поля між зондом і підкладкою, достатньої для активації фізико-хімічних процесів.

СЗМ-нанолітографія є комплексною методикою контрольованого виготовлення функціональних нанорозмірних елементів на твердотільних підкладках з можливістю не тільки модифікації поверхні, а й одночасного контролю цього процесу.

Є два основні методи впливу на поверхню твердотільних підкладок за допомогою СЗМ: механічний - шляхом безпосереднього силового впливу зонда СЗМ на поверхню підкладки і електричний - шляхом прикладання різниці потенціалів між провідним зондом СЗМ і підкладкою.

2.1 Силова СЗМ-літографія

При використанні стандартних кремнієвих чи нітрідних зондів СЗМ проведення силової літографії можливе на відносно м'яких підкладках, при цьому відбувається тільки локальна модифікація рельєфу поверхні підкладки, але не її якісне перетворення. При використанні цього методу електрофізичні властивості не змінюються.

На рис. 2.1 показана поверхня плівки полікарбонату на кремнієвій підкладці після силової літографії. Регулярний масив піт (ямок) був сформований за допомогою жорсткого (жорсткість консолі 40 Н/м) кремнієвого кантилевера із застосуванням переривчасто-контактного методу. Відстань між отворами складає приблизно 25 нм. Цей приклад демонструє можливості використання АСМ для керованої модифікації поверхні на нанометровому рівні [12].

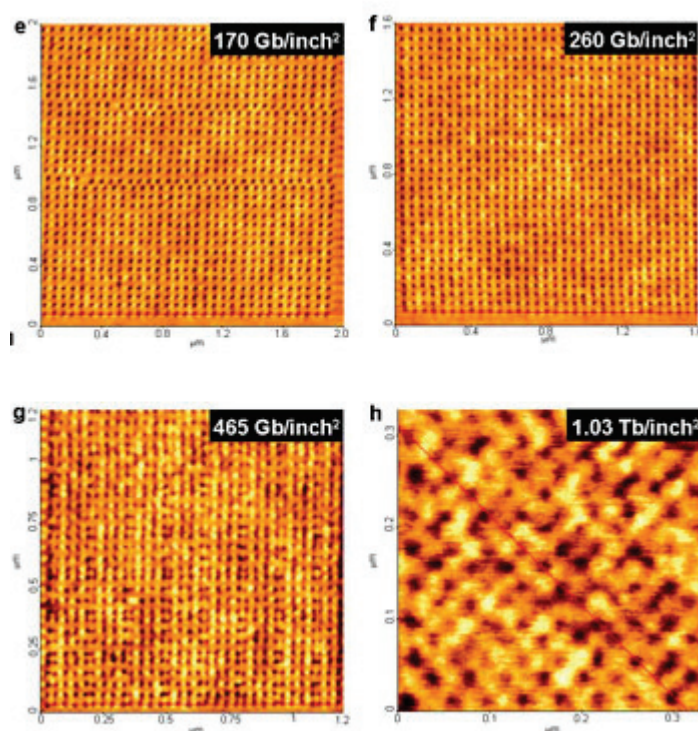


Рис. 2.1 Регулярний масив ямок, сформований силовою літографією.
(На рисунку вказано еквівалентну густину запису інформації) [12]

Можливе також отримання більш складних фігур, однак для отримання складніших зображень краще застосовувати методики електросилової нанолітографії.

Для проведення силової літографії на м'яких плівах, як то халькогенідні склоподібні напівпровідники чи полікарбонат, рекомендується використовувати зонди із жорсткістю кантилевера в межах 10-100 Н/м. Для проведення силової літографії на поверхні твердого матеріалу необхідне використання спеціальних зондів (наприклад, алмазних).

2.2 Струмова СЗМ-літографія

З допомогою електросилових методик нанолітографії можуть бути змінені не тільки геометричні характеристики підкладки, але і її електрофізичні властивості. Так, прикладання різниці потенціалів між зразком і провідним зондом може призвести до протікання електрохімічних процесів під зондом, в результаті чого матеріал підкладки може локально перетворитися з провідного в діелектричний.

Наномодифікація поверхні тут не обмежується тільки формуванням точок. Використовуючи відповідне програмне забезпечення, можна організувати переміщення зонда уздовж заданих векторів і формувати лінії і більш складні об'єкти [13]. На рис. 2.2 представлений приклад векторної літографії на плівці титану, здійсненої шляхом локального окислення за допомогою провідного зонда.

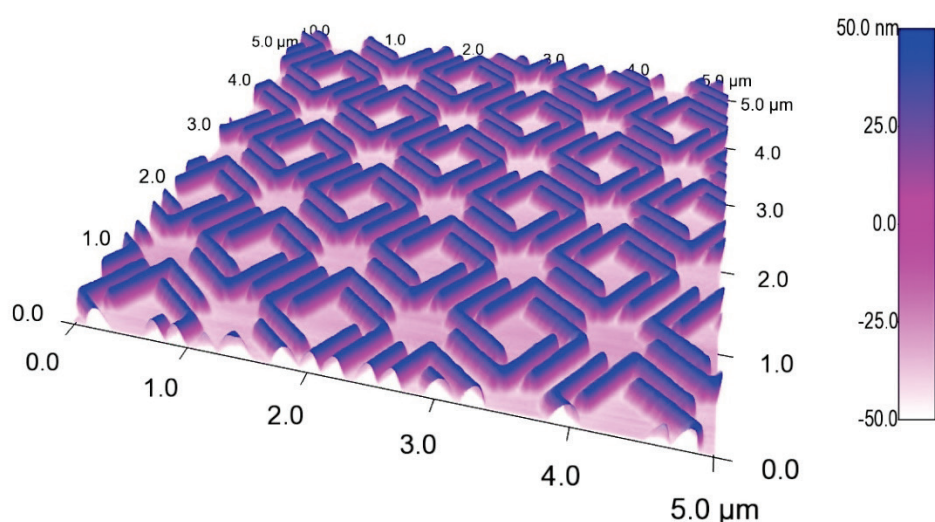


Рис. 2.2 Приклад локального окислення плівки титану за допомогою провідного зонда АСМ (векторна літографія)

Ширина смужки окислу знаходиться в межах від 8 до 10 нм, що дозволяє формувати тунельно-прозорі бар'єри для електронів, а також одноелектронні пристрої, що функціонують за законами квантової механіки при кімнатній температурі.

Для складних малюнків можна проводити растрову літографію з використанням комп'ютерних файлів зображень як шаблонів. Різниця між мінімальною та максимальною прикладеною напругою в процесі формування

зображення на поверхні пропорційна яскравості зображення і, відповідно, оксид буде нарощуватися з різною товщиною, утворюючи власне зображення (рис. 2.3).

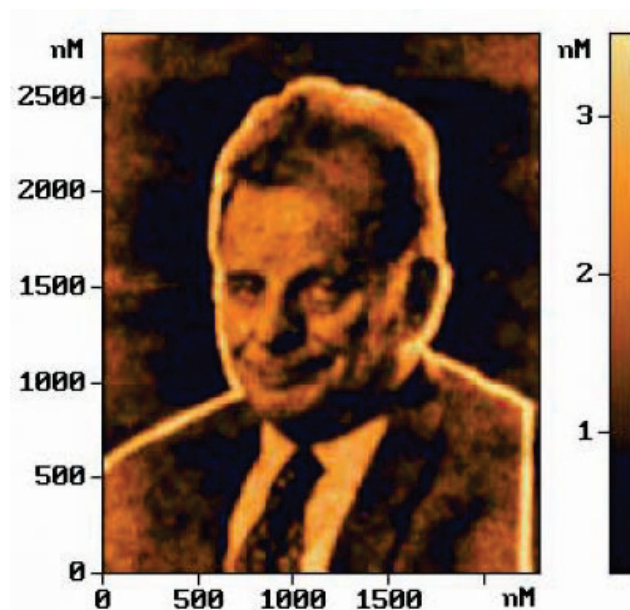


Рис. 2.3 Портрет Жореса Алфьорова, зображення отримане за допомогою методики локального зондового електричного окислення на титановій плівці [14]

2.3 Пряме формування рисунка за допомогою СТМ (автоемісійний метод)

Вперше літографія із нанороздільною здатністю із використанням СТМ була здійснена в 1985 р., з її допомогою була отримана регулярна система ліній з роздільною здатністю 16 нм. Для їх виготовлення був використаний автоемісійний метод.

Метод автоемісійного (польового) розпилення провідних матеріалів відомий давно і спочатку він використовувався в техніці іонної мікроскопії. Радіус голчастого електрода тут відіграє вирішальну роль при формуванні нанометрових структур. Дослідження цього явища дозволило зробити висновок, що для формування електричних полів, достатніх для холодної емісії іонів, необхідно мати малий радіус кривизни голки, а також невелику відстань від неї до поверхні. Справа в тому, що при надсильних електричних полях зменшуються потенціальні бар'єри, що визначають перехід атомів з одного рівноважного стану в інший, що і призводить до виникнення поверхневого дифузійного потоку атомів в напрямку вістря голки. При величині електричних полів понад 10^8 В/см спостерігається емісія позитивно заряджених іонів або навіть цілих кластерів, що містять до $5 \cdot 10^9$ частинок.

З допомогою застосування автоемісійного методу можна також осаджувати плівки, швидкість їх осадження може регулюватися зміною величини позитивного потенціалу на випарнику. Цей метод використовувався для формування провідників субмікронних розмірів у мікросхемах, причому простота фокусування іонізованих частинок дозволяє проводити безмаскове осадження плівок. За допомогою СТМ принципово можливим є отримання доріжок, канавок і площадок із нанометровими розмірами. При цьому в залежності від знаку потенціалу, прикладеного до підкладки, можна або осаджувати, або знімати з поверхні матеріал. Процес нанесення елементів і контролю за цим процесом може бути автоматизованим.

2.4 Формування рисунка за допомогою металу, отриманого розкладанням металоорганічного з'єднання

За допомогою СТМ можна здійснювати пряме осадження металу на поверхню підкладки за рахунок активації потоком електронів із зонда процесу розкладання у вакуумі парів металоорганічних сполук. Таким методом на кремнієву підкладку з парів $W(CO)_6$ осаджувався вольфрам з розміром часток близько 10 нм. Напруга на голці варіювалась від -40 до +40 В, а струм - від 1 нА до 1 мкА. Ширина осадженої плівки вольфраму досягала 50 нм. Аналогічний процес був реалізований для кадмію та алюмінію. Для них на мідній та кремнієвій підкладках отримані елементи розміром 20 нм [15].

Основною перешкодою при реалізації такого процесу є забруднення осаджуваної плівки металу залишками органіки. Наприклад, у ряді випадків вміст вольфраму в плівці становив близько 50%, решта - вуглець і кисень. Це обумовлено тим, що в єдиному процесі слідкувати одразу за двома параметрами: за розкладанням металорганічних з'єднань і осадженням матеріалу та за забезпеченням локальності перебігу цього процесу [15].

Цієї проблеми можна уникнути за умови застосування ініційованого потоком електронів травлення в середовищі активного, як правило, галогеновмісного газу, матеріалу попередньо осадженої тонкої плівки. Локально обробляється тут вже матеріал, отриманий окремо в заданих умовах, а значить, і з потрібними властивостями. Результати використання цього методу із застосуванням СТМ були отримані при травленні кремнію в парах WF_4 . Голка СТМ при цьому перебувала під напругою -15 ... -20 В, а розмір протравлених канавок склав близько 20 нм [16].

Принциповим обмеженням травлення, який активується потоком електронів, є утворення летких продуктів при реакції активного газу з матеріалом зразка. Це сильно звужує можливості методу [16]. Такого недоліку позбавлений процес літографії через плівку резисту за допомогою СТМ.

2.5 Струмова зондова літографія із застосуванням резисту

Скануючий зондовий мікроскоп можна використовувати як джерело електронів для експонування електронних резистів. При цьому застосовують різні режими емісії електронів: режим постійного тунельного струму, безконтактний режим атомного силового мікроскопа з використанням електропровідного зонда і т. д.

Літографія за допомогою СТМ висуває особливі вимоги до якості плівки резисту з точки зору її однорідності і сталості товщини. Традиційні полімери через велику ступінь полімеризації при створенні особливо тонких плівок вимагають спеціальних методів їх нанесення, щоб полімерні молекули розташовувались уздовж поверхні, оскільки високий ступінь нерівності поверхні є перешкодою дотримання сталості товщини плівки.

2.6 Спільне використання лазера і СТМ в зондовій нанолітографії

При всіх своїх перевагах СТМ літографії вона має деякі недоліки. Зокрема, щоб надати тунелюючим електронам енергію, достатню для модифікації молекул резисту, необхідно прикладати високу прискорюючу напругу і підтримувати струм вище деякого критичного значення. Часто, щоб досягти таких енергій, доводиться, збільшуючи напругу, зміщатися з області тунелювання в область автоемісії, що ускладнює роботу на повітрі. У той же час велике значення струму може призвести до небажаних ефектів, наприклад розігріву резисту та вістря голки, накопичення заряду в резисті. Спільне використання прецизійного, але малопотужного СТМ, і потужного лазера з широким пучком, де на лазер покладається функція збудження молекул резисту, які потім можуть бути легко зруйновані дією тунельного струму, дозволяє уникнути цих небажаних ефектів.

При опроміненні резисту світлом видимої частини спектра або м'яким ультрафіолетом енергії фотонів, яка в цьому випадку становить 2...20 еВ, недостатньо для фотодеструкції або фотоіонізації полімерних молекул. Постійно прикладена напруга до голки СТМ надає електронам ту енергію, якої не вистачає для руйнування молекул резисту. Вибираючи відповідним чином робочу частоту лазера, можна селективно збуджувати і розривати зв'язки у молекулах резисту. Існує декілька факторів, що сприяють реалізації цього методу. По-перше, поглинання вістрям голки СТМ електромагнітного поля (фотонів) призводить до фотоемісії електронів. Оскільки значення тунельного струму підтримується постійним, то даний ефект викликає збільшення середньої енергії тунелюючих електронів, які тепер можуть викликати ударну іонізацію молекул резисту. По-друге, поблизу вістря голки СТМ має місце ефект посилення електромагнітного поля на кілька порядків, що дає можливість не тільки використовувати лазер меншої потужності, але і локалізувати його вплив в активній області поблизу вістря голки СТМ.

Цей метод літографії висуває підвищені вимоги до стабільності лазерного випромінювання через сильний вплив останнього на характер емісії електронів.

2.7 «Dip-pen» нанолітографія

До нових методів зондової нанолітографії можна віднести так званий метод «зануреного пера» або, як його ще називають, «нанолітографія за допомогою чорнильного пера» (англ. - Dip Pen Nano-lithography - DPN). Це ще один із способів отримання довільних структур на поверхні, формуючи їх точно так само, як записуються чорнилом лінії за допомогою пір'яної ручки. Звідси і походить назва методу. Він базується на перенесенні молекул із зонда на підкладку за допомогою дифузії частинок через меніск води, що з'єднує зонд і підкладку. На рис. 2.4 представлена спрощена схема проведення процесу.

У чорнильній нанолітографії «чорнило» (атоми або молекули) зберігаються на кінчику скануючого зонда, який пересувається по поверхні, залишаючи за собою лінії і візерунки. Молекули з необхідними хімічними властивостями наносяться на вістря зонда за допомогою занурення у відповідний розбавлений розчин реагенту з подальшим випаровуванням розчинника. Даний метод дозволяє формувати лінії шириною до 12 нм на відстані 5 нм одна від одної. Серед матеріалів, які наносили за описаною методикою, слід виділити провідні полімери, ДНК, органічні барвники, антитіла, алканотіоли. Алканотіоли були використані у вигляді моношару в якості маски для травлення золота і подальшого наноструктурування поверхні кремнію.

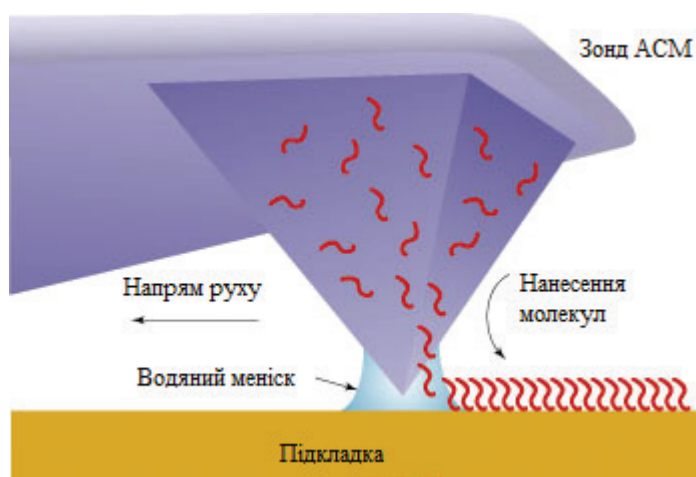


Рис. 2.4. Схема проведення зондової нанолітографії за допомогою «зануреного пера» (хвилясті лінії - молекулярне «чорнило») [17]

2.8 Локальне анодне окислення за допомогою зонду СЗМ як метод нанолітографії

Одним з методів літографії на поверхні зразка із нанометровою роздільною здатністю, є локальне анодне окислення за допомогою зонда СЗМ. Даний метод інтенсивно використовується в даний час як для локальної модифікації різних твердих матеріалів, так і для виготовлення активних елементів наноелектроніки.

Суть методу пов'язана з протіканням електрохімічної реакції під провідним зондом на поверхні, що здатна окислюватися при прикладанні до неї позитивної напруги зміщення по відношенню до зонда (рис. 2.5). Процес локального анодного окислення можна проводити на базі атомно-силових мікроскопів з вертикальною роздільною здатністю до 0,02 нм і латеральною роздільною здатністю до 10 нм. Тримач зразків повинен мати контактну площадку для з'єднання з електричною схемою мікроскопу.

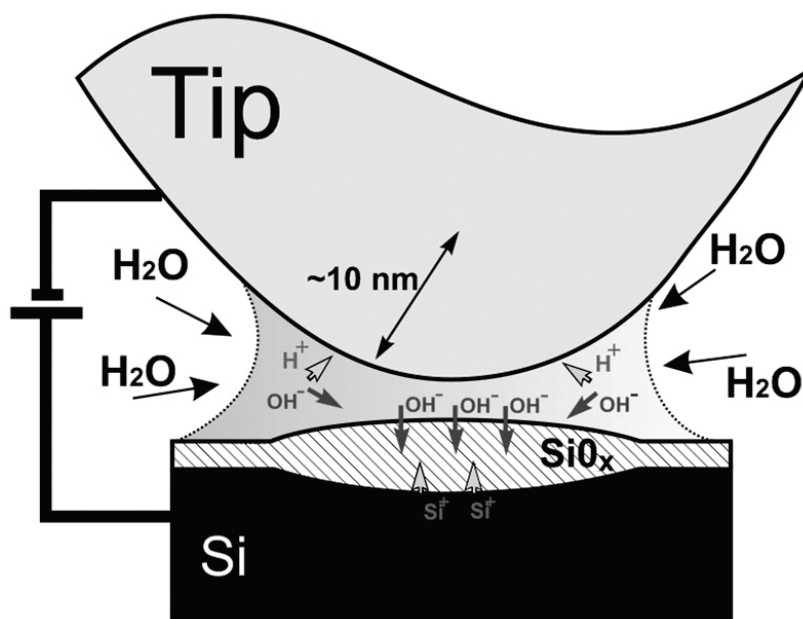


Рис. 2.5. Схематичне представлення локального анодного окислення поверхні кремнію зондом АСМ [18]

Спочатку для цих цілей використовували СТМ. Однак відомо, що СТМ дозволяє візуалізувати поверхню тільки провідних покриттів, це обмежує його можливості в технології, коли необхідно контролювати поверхню як провідного, так і діелектричного покриття. Для цих цілей краще підходить АСМ, якщо

використовувати в ньому провідний зонд, що дозволяє прикладати електричний потенціал і пропускати задані струми між зондом і провідними підкладками. Перевага застосування АСМ перед СТМ полягає в тому, що провідні підкладки шляхом окислення можна переводити в діелектричні структури (або, принаймні, в структури з низькою провідністю) і одночасно проводити візуалізацію і контроль сформованих об'єктів.

В даний час зондове окислення є добре вивченим процесом. Зазвичай його проводять в атмосферних умовах без занурення в рідину. Як окислювач найчастіше виступає атмосферна волога, адсорбована на поверхні. У цьому процесі зонд АСМ, який перебуває під негативним електричним потенціалом ($\sim -10\text{В}$), при наближенні до заземленої поверхні підкладки викликає його локальне окислення у вологій атмосфері. Такого роду двохелектродну систему прийнято називати електрохімічною нанокомірною. Подача води в зазор між зондом і підкладкою здійснюється під дією електричного поля, яка досягає величин порядку $\text{ГВ} / \text{м}$ і має орієнтуючий вплив на полярні молекули води вздовж вектору напруженості електричного поля. Це поле і забезпечує доставку води, споживаної в ході окислення. Розміри утворених оксидних областей залежать як від електричних режимів модифікації, так і від зовнішніх атмосферних умов. При постійній різниці потенціалів, прикладених між зондом і підкладкою, основне падіння напруги відбувається у ростучому оксиді. Локальний розподіл швидкості утворення оксиду визначається різницею потенціалів в кожній точці, що призводить до залежності товщини оксиду від відстані між зондом і точки на поверхні.

2.9 Висновки

Розглянуті в цьому розділі можливості методик скануючої зондової літографії дозволяють сказати, що вони є потужним інструментом для новітніх досліджень в таких галузях науки як нанoeлектроніка, сенсорика, плазмоніка та багато інших. Стримуючим фактором який не дозволяє СЗЛ замінити такі традиційні методи літографії як оптична та ультрафіолетова літографії є низька продуктивність. Тому на сьогоднішній день методики зондової літографії знаходять застосування, у основному, в академічних дослідженнях, де важливі гнучкість, простота та дешевизна літографічного процесу.

3. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ.

Інтерес до вивчення оксиду графену (ОГ) зумовлений багатьма його фізичними та хімічними властивостями, серед яких можна виділити наступні:

- 1) ОГ є простим та легким матеріалом;
- 2) із нього можна отримати широкий спектр наноматеріалів – від композитів та функціональних гнучких плівок до медичних приладів;
- 3) у природі є достатня кількість вихідного матеріалу для синтезу ОГ, і за умови оптимального його отримання він буде досить дешевим;
- 4) цей матеріал характеризується високими показниками питомої поверхні, а саме близько $2600 \text{ м}^2/\text{г}$, що забезпечує потужну базу для застосування його в хімії поверхні [19, 20].

Привернула увагу до оксиду графену можливість його застосування для синтезу графену [21, 22] тоді, коли Гейм і Новосьолов (отримали Нобелівську премію із фізики у 2010 році) відділили окремі шари графіту та дослідили їх властивості, а також продемонструвати цілу низку їх унікальних властивостей [23, 24]. Невдовзі після цього у світових наукових дослідженнях вивчення властивостей ОГ та його похідних по актуальності знаходилося на рівні із вуглецевими нанотрубками.

На протязі останніх років оксид графену вивчався в контексті багатьох застосувань [25, 26], зокрема для полімерних композитів, енергетично зв'язаних матеріалів, сенсорів, папероподібних матеріалів, польових транзисторів та біомедичних приладів. Перспективи його застосування у цих галузях відкрились завдяки відмінним механічним, електричним та термічним властивостям [27, 28].

3.1 Методи одержання ОГ

Синтезувати оксид графену можна різними способами, зокрема із вуглецевих нанотрубок [29], графіту із дисперсним розміром частинок [30, 31]. Як показано в [32, 33], можлива реалізація перетворення графіту в ОГ у масових (промислових) масштабах.

Оксид графіту так само як і сам графіт можна досить ефективно розщеплювати на окремі шари за допомогою хімічних окиснювачів [28]. Якщо діяти на графіт такими сильними окисниками у газоподібному стані як кисень або галогени, то спостерігається процес окислювання внутрішніх шарів, що супроводжується зростанням міжшарової відстані та, відповідно, їх розщепленням [34, 35]. Якщо ж мова йде про окиснений графіт, то у нього процес розшарування, зокрема в рідкій фазі, перебігає із утворенням ОГ із розміром часток біля сотень мікрон [36, 37].

Хімічний склад ОГ та ступінь його окиснення визначається наступними складовими:

- 1) умови, при яких перебігає процес окиснення;
- 2) якість вихідного матеріалу (графіту);
- 3) якість хімічних реагентів [38, 39].

Процес синтезу оксиду графену постійно зазнавав удосконалень та змінювався декілька разів. Окиснення здійснювалось за допомогою різних хімічних реагентів, зокрема перманганатом калію (KMnO_4), концентрованою сірчаною кислотою (H_2SO_4) [40] та, навіть, фосфорною кислотою (H_3PO_4) [41].

Процес синтезу оксиду графену складається із двох стадій (рис. 3.1) [31]. Спочатку окислюється графітовий порошок, в результаті чого утворюється оксид графіту, який просто диспергується у полярних розчинниках, зокрема у воді. Після цього частки ОГ можна розшаровувати із застосуванням розчинників чи за допомогою ультразвуку і отримати колоїдну суспензію одно- або ж багат шарових пластинок оксиду графену. На сьогодні для окиснення графіту застосовуються наступні окисники: HNO_3 , H_2SO_4 , KClO_3 , KMnO_4 , NaClO_2 .

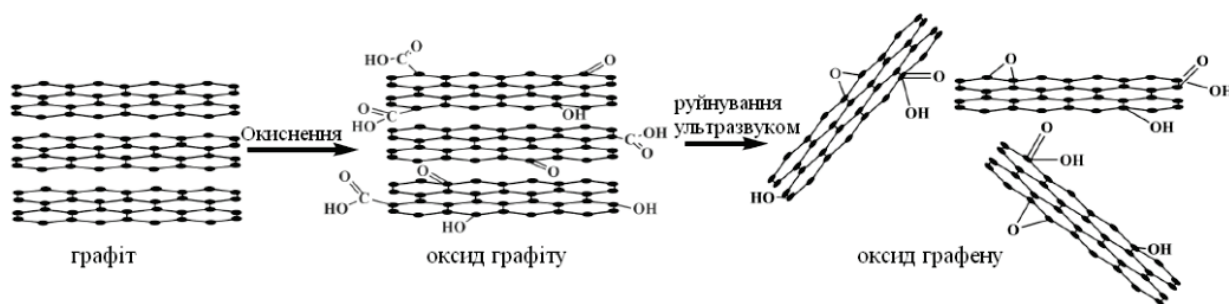


Рис. 3.1 Перебіг процесу синтезування оксиду графену [31]

На сьогоднішній день відомі три головні методи, з допомогою яких одержують оксид графену.

Перший із них – метод Броді та Стауденмасера. Перші спроби по синтезу оксиду графену були проведені Броді у 1859 році [42]. У його методі графіт змішується із KClO_3 у пропорції 1:3 і піддається обробці димлячою HNO_3 за температури 60°C на протязі чотирьох днів. Цей метод був удосконаленим за сорок років після Броді Стауденмасером, шляхом заміни двох третин димлячої HNO_3 на концентровану H_2SO_4 із кількома частинами KClO_3 , із невеликою швидкістю, на протязі одного тижня [43]. Це невелике удосконалення дозволило здійснювати хімічну реакцію в одній ємності, і таким способом, спростити процес синтезу загалом. Однак, цей спосіб має значний недолік, а саме тривалий час перебігу реакції – від чотирьох днів.

Наступний – метод Хаммерса і Офемана. У 1958 році ними був розроблений інший метод для окиснення який полягав у взаємодії суміші перманганату калію та концентрованої сірчаної кислоти із графітом, і за допомогою нього вдалося отримати такий же ступінь окиснення [40]. Суть цього способу полягає у реакції графітового порошку із розчином концентрованої H_2SO_4 , який включає в себе також KMnO_4 та NaNO_3 у масовому співвідношенні 3:0,5. Цей метод має наступні переваги:

- 1) реакція триває менший час (декілька годин);

- 2) хлорат калію (KClO_3 , він же бертолетова сіль) замінили перманганатом калію (KMnO_4), і, таким чином, запобігли утворенню діоксиду хлору, що є вибухонебезпечним газом;
- 3) димлячу нітратну кислоту (HNO_3) тут замінили на нітрат натрію (NaNO_3), і це виключило появу явища під назвою кислотний туман.

Метод Тура. Ця методика була представлена у 2010 році професором Туром та його групою. Новизна їх рецепту полягала у відсутності потреби в нітраті калію, а замість цього використовується більша кількість перманганату калію та фосфорної кислоти. Розробники повідомили, що їм вдалось отримати оксид графену із вищим ступенем окиснення за рахунок реакції однієї частини графіту із шістьма частинами перманганату калію у суміші концентрованих кислот $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, змішаних між собою у об'ємній пропорції 9:1 [41]. Власне ОГ відділяли за допомогою багаторазового промивання у воді, 30% розчині хлоридної кислоти (HCl) та етанолі та наступній просушці у вакуумі. До недоліків цього методу потрібно віднести наявність концентрованих агресивних кислот у великій кількості. На противагу цьому, такий спосіб має ряд переваг, зокрема:

- 1) не використовується NaNO_3 , а це означає, що не утворюються такі гази як N_2O_4 , NO_2 та ClO_2 , і він є екологічнішим;
- 2) використання фосфорної кислоти означає створення менш активних графітових базисних площин та вихід матеріалу значно більший, у порівнянні із методом Хаммерса.

На сьогоднішній найкраще вивченим і найбільш застосовуваним є метод Хаммерса. Це зумовлено його високою ефективністю та безпечністю реакції. Однак він все ж має два основні недоліки, а саме виділення токсичних газів (NO_2 та N_2O_4) і проблема видалення із стічних вод, що утворюються при синтезі оксиду графену, іонів Na^+ та NO_3^- , то ведуться дослідження в напрямку його удосконалення. Зокрема, в одному із таких методів пропонується усунення NaNO_3 і натомість збільшення кількості KMnO_4 [41]. Перевагою такої методики є менша кількість утворюваних токсичних газів та збільшення кількості ОГ на виході реакції. Цей метод потребує використання вдвічі більшої кількості перманганату калію та у 5,2 рази більшої

кількості сірчаної кислоти, у порівнянні із стандартним методом Хаммерса, а також при його використанні з'являється потреба у використанні нового компонента, а саме ортофосфатної кислоти (H_3PO_4).

Порівняння описаних вище методик (Тура, Хаммерса та покращеного методу Хаммерса) по кількості отриманого матеріалу на виході реакції зображено на рис. 3.2.

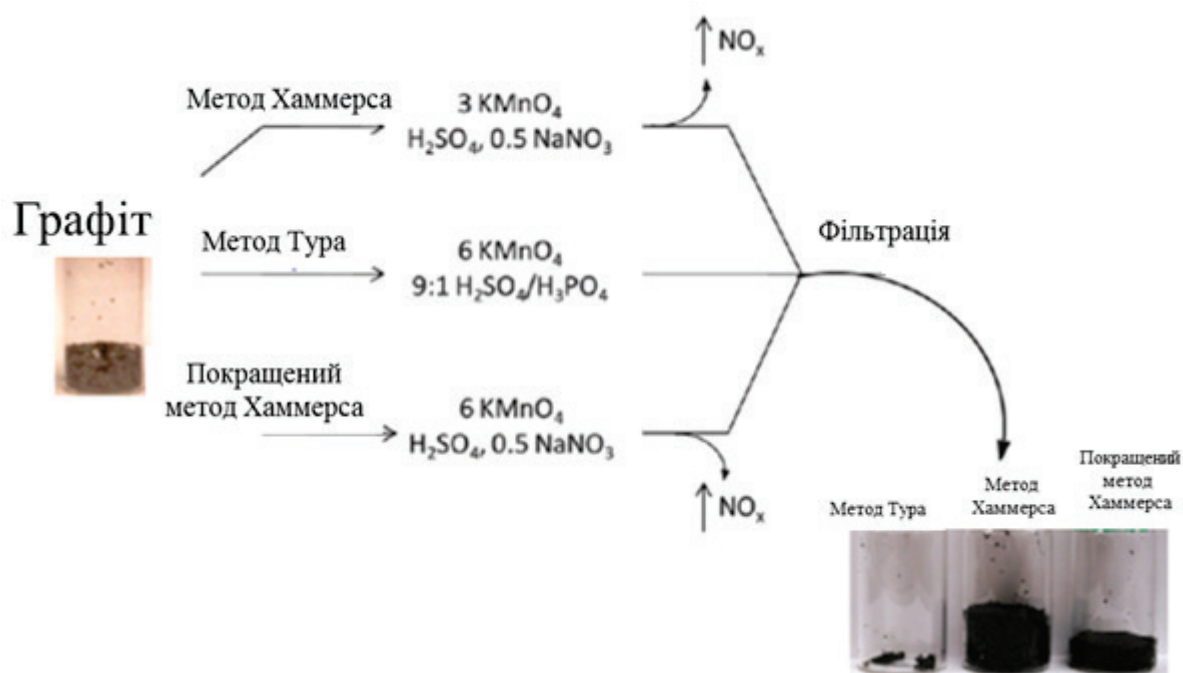


Рис. 3.2 Різні методи, за допомогою яких отримується оксид графену та порівняння їхньої продуктивності [41]

3.2 Структурні характеристики ОГ

Оксид графену відносять до нового типу нестехіометричних макромолекул, які є хімічно стійкими та гігроскопічними у навколишньому середовищі. Він не відноситься до сполук, що зустрічається у природі, уперше його синтезував британський хімік Броді [42].

І оксид графіту, і оксид графену, за хімічними характеристиками мають ідентичну формулу. Експерименти із ними, зазвичай, здійснюють в розчинах, та мають справу із окисненими графітовими шарами, що з'єднуються площинами під дією сил Ван-дер-Ваальса. У випадку, коли ОГ диспергують у певних розчинниках, то під їх впливом одиночні шари можуть відшаровуватись від більших часток, і таким чином отримується оксид графену. Але цей же матеріал, що перебуває в твердому стані у вигляді плівки чи порошку із ОГ, в основному, утворюватиме оксид графіту. Тому насправді мають справу із системою оксид графіту – оксид графену, у якій можна зміщувати рівновагу в потрібний бік за допомогою зовнішнього впливу [44].

3.3 Застосування ОГ

Оксид графену є унікальним по своїй природі матеріалом та немає аналогів, що були б здатні його замінити. Існує велика кількість експериментальних даних, що підтверджують гіпотезу про те, що застосування цього матеріалу є потенційним проривом у розвитку багатьох галузей техніки та науки. На сьогоднішній день першочерговим завданням є виробництво оксиду графену в промислових масштабах, із можливістю подальшого його перетворення у похідні, відновлення або застосування для створення композитів. Зважаючи на це можна сказати, що ОГ не менш важливий, а по певних аспектах навіть перспективніший за сам графен [45, 46].

Завдяки унікальним оптичним, термічним, електричним та механічним властивостям оксиду графену впродовж останніх років значно виріс інтерес до нього. Так, відомі застосування оксиду графену для підвищення ємності анодів у літій-йонних батареях [47, 48]. Його також можна використовувати для наповнення композитів. У роботі [49] показано застосування нових поверхнево-стабілізованих, графеново-поліанілінових нановолокон для застосування їх у суперконденсаторах.

Особливо актуальною впродовж останніх років стала проблема зберігання енергії. З кожним днем зростає потреба у накопичувачах, і ОГ може стати саме тим матеріалом, що задовольнить цим сучасним вимогам [50]. Відомі розробки високоеластичних електродів із відновленого оксиду графену з одношаровими вуглецевими нанотрубками для пристроїв зберігання енергії [51].

Отже, можна зробити висновок про те, що ОГ є перспективним матеріалом, і коли будуть краще досліджені його властивості та відпрацьована технологія його виробництва та оброблення він буде впроваджений чи не у всі галузі науки і техніки.

3.4 Висновки

ОГ широко вивчається впродовж останніх років. Головною ціллю цих досліджень є його застосування в різних галузях науки і техніки. Проте, перш ніж можна буде говорити про масове застосування оксиду графену, потрібно дослідити ряд важливих питань, зокрема:

- 1) екологічність – вплив на навколишнє середовище та живі організми;
- 2) самозбірка та самоорганізація – моделювання та контроль за цими процесами;
- 3) стабільність із плином часу – ОГ сильно взаємодіючий із навколишнім середовищем матеріал, тому особливу увагу потрібно приділити питанням його транспортування та зберігання;
- 4) відсутність на сьогоднішній день стандартів класифікації – зокрема хімічних і фізичних властивостей є перешкодою для його активного використання.

4. ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ

Дослідження методів відновлення оксиду графену є важливою науковою задачею, оскільки при цьому можна повністю або частково відновити (в залежності від ступеню відновлення) унікальні властивості власне самого графену. Особливої уваги заслуговує застосування цього процесу для виготовлення сенсорів, оскільки таким чином можна отримувати потрібні властивості, шляхом варіювання ступеня відновлення.

Відоме також застосування процесу відновлення ОГ після розміщення його попередньо у заданий матеріал (як то полімерний композит), чи навіть у пристрій (наприклад, прозорий електрод) [52].

В даному розділі розглядається відновлення оксиду графену за допомогою температурної обробки. Описуються оптимальні режими обробки для вирішення поставленої задачі.

4.1 Обладнання для реалізації задачі відновлення оксиду графену.

Відновлення оксиду графену проводилось за допомогою температурного відпалу. Для реалізації цієї задачі використовувався змонтований на фторопластову пластину керамічний нагрівальний елемент із контролером температури (рис. 4.1), який кріпився до предметного столика скануючого зондового мікроскопу за допомогою магнітів, що було необхідною умовою для усунення механічних вібрацій досліджуваного зразка під вістрям зонду.

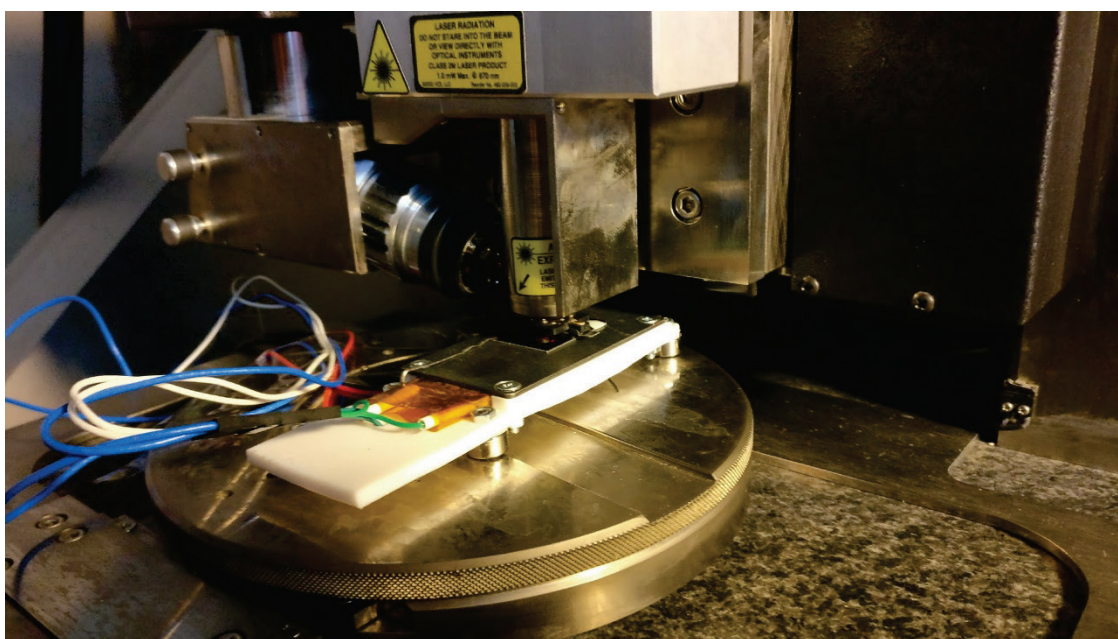


Рис. 4.1 Керамічний нагрівний елемент на підкладці, зафіксований на предметному столику мікроскопа

Для дослідження властивостей поверхні у процесі відновлення застосовувався скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000TM, що працював у режимі силової Кельвін-зонд мікроскопії, провідної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії.

Пластинки ОГ, що досліджувалися були синтезовані методом Хаммерса і трансформовані у водний розчин із подальшим їх нанесенням на плівку нікелю товщиною 1 мкм, нанесену на кремнієву підкладку.

4.2 Результати, отримані шляхом застосування вимірювальних методик скануючого зондового мікроскопу при відновленні оксиду графену

Для того, щоб дослідити відновлення при низькотемпературному відпалі, пластинки оксиду графену були нанесені на плівку нікелю. Потрібно зауважити, що товщина одного шару ОГ становить приблизно 1 нм, а досліджувані пластинки до відпалу мали товщину від 8 до 14 нм (в середньому 12 нм, що відповідає 12 моношарам). При відпалі при температурі 180° С спостерігається зменшення середньої товщини флейків з 12 до 7 нм (рис 4.2), що свідчить про десорбцію молекул води і кисневмісних груп із матеріалу. Також потрібно відмітити, що час відпалу у кожному із випадків становив 15 хвилин.

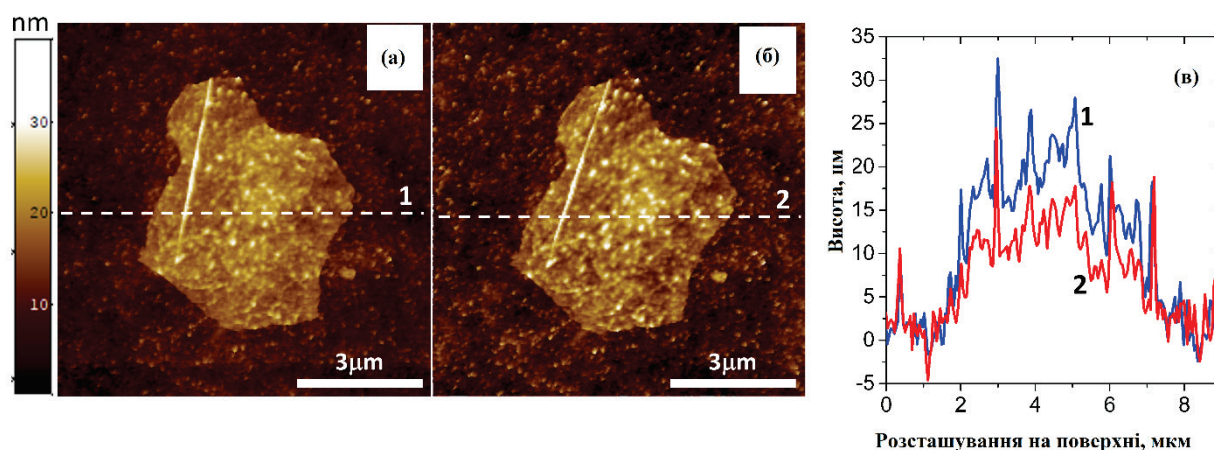


Рис. 4.2 АСМ зображення пластинки ОГ до (а) та після (б) відпалу при температурі 180 °С протягом 15 хвилин. Відповідні профілі розрізів показано на (в).

Пластинки ОГ досліджувались також методом скануючої Кельвін-зонд мікроскопії. На рис. 4.3 наведено гістограми поверхневого потенціалу при різних температурах проведення відпалу.

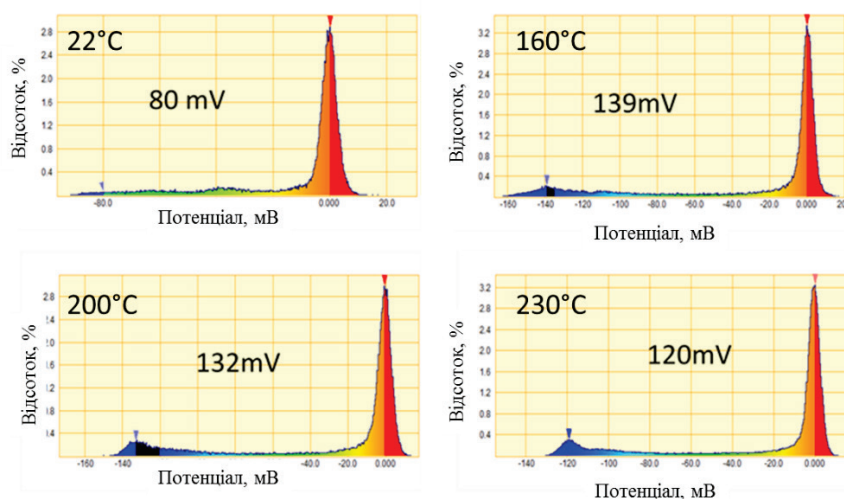


Рис. 4.3 Гістограми розподілу поверхневого потенціалу за різних температур відпалення (Цифрами вказана відстань між піками для ОГ та нікелю)

На рис. 4.4 представлені відповідні рис. 4.3 СКЗМ зображення поверхні при різних температурах відпалу. Максимальна різниця поверхневих потенціалів нікелю та оксиду графену спостерігається при температурі близько 140°C (160 мВ). Подальше збільшення температури призводить до руйнування поверхні ОГ.

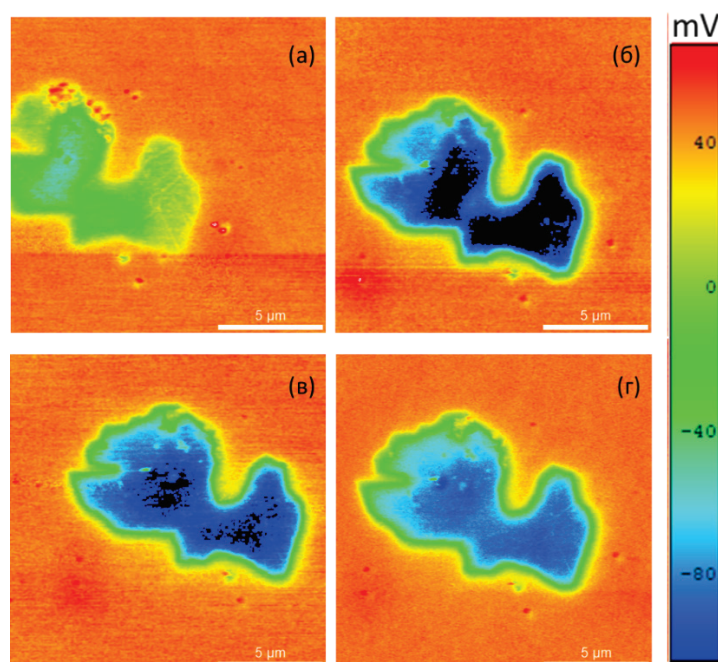


Рис. 4.4 СКЗМ-зображення поверхні при збільшенні температури поверхні – (а) - 22°C , (б) - 160°C , (в) – 200°C , (г) - 230°C

Також слід зауважити, що внаслідок відпалювання оксид графену трансформується із діелектрика в напівпровідник. Відповідні зображення поверхні, отримані за допомогою АСМ та П-АСМ наведені на рис. 4.5. Вимірювання із використанням провідної атомно-силової мікроскопії здійснювались за прикладання напруги +5 В до підкладки, на яку нанесені пластинки. Як видно, практично вся поверхня добре проводить струм, виключенням є дефектні області в самі складки на поверхні флейків.

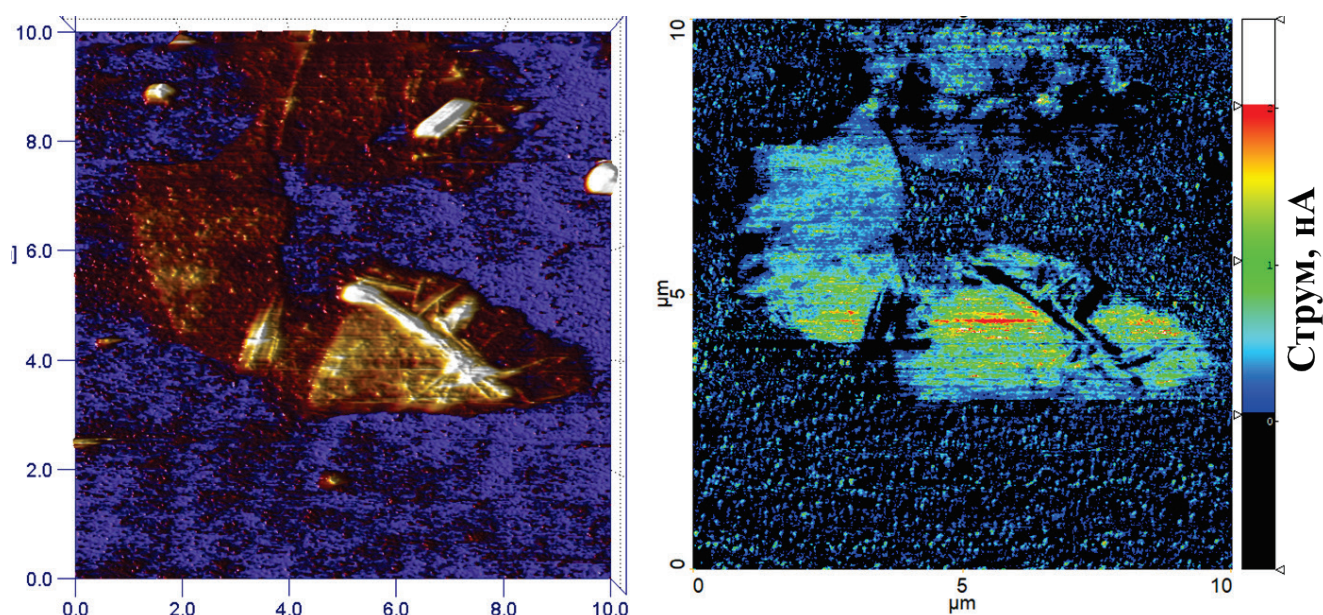


Рис. 4.5 АСМ та П-АСМ зображення поверхні пластинки оксиду графену після відпалу (розмір зображення 10x10 мкм)

Узагальнене представлення перебігу цього процесу представлено на рис. 4.6. Товщина ОГ починає різко змінюватися при температурі 80 °С (починається процес десорбції молекул води, кисню і груп -ОН), після чого сповільнюється, при температурі близько 140 °С і подальше зменшення товщини пластинки пов'язане із руйнуванням матеріалу, а саме від поверхні починають відриватися атоми вуглецю.

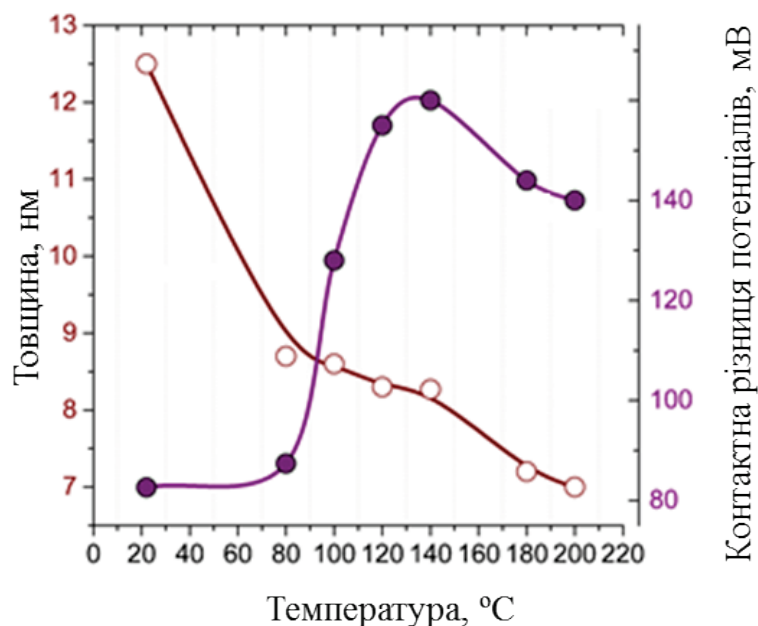


Рис. 4.6 Зміна контактної різниці потенціалів і товщини пластинки ОГ при різних температурах відпалу

Контактна різниця потенціалів досягає свого максимуму в центральній частині пластинки оксиду графену. Разом із тим з'являється стійке «гало» навколо них, яке залишається незмінним із подальшим зростанням температури відпалу. Вони мають три зони (показані на рис. 4.7) – щонайменше дві зони, розташованих ззовні пластинки (№1 та №2) а одна (№3) – на її краєві. Ймовірно, що зона №1 утворюється за рахунок забруднень, що накопичились при сушінні після осадження із водного розчину, зона №2 – за рахунок екстракції електронів із нікелю у відновлений оксид графену, а зона №3 – за рахунок адсорбції карбонільних груп, для десорбції яких потрібна температура значно вища за 200 °C.

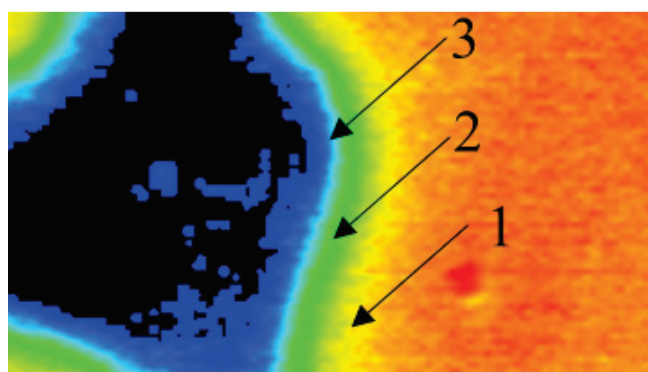


Рис. 4.7 Гало навколо пластинки оксиду графену

4.3 Висновки

В цьому розділі було реалізовано процес відновлення оксиду графену. Встановлено оптимальні режими температурної обробки. Розглянуто зміну морфології та потенціалу поверхні на різних стадіях відновлення. Встановлено, що оптимальна температура для здійснення цієї операції – 140 °C. Процес вивільнення молекул води триває до досягнення цієї температури, а при подоланні цієї межі починається процес руйнування самого досліджуваного матеріалу. Встановлено походження та природу «гало» навколо пластинок оксиду графену. Оскільки по своїй суті воно є скупченням обірваних зв'язків, то можливість контролюваного їх штучного створення може бути корисним при застосуванні в сенсориці.

5. МЕХАНІЧНА МОДИФІКАЦІЯ ОКСИДУ ГРАФЕНУ

Завдяки низці своїх унікальних властивостей, вивчення та дослідження властивостей оксиду графену є цікавою та актуальною задачею. В цьому розділі реалізована задача підбору оптимальних параметрів модифікації поверхні пластинок графену, і вплив цих створених нанорозмірних дефектів на їх електричні властивості.

Особливої уваги заслуговує задача контрольованого створення великих масивів дефектів, на поверхні пластинок оксиду графену, що використовуються у якості сенсорів, оскільки це дозволить покращувати їх параметри.

5.1 Обладнання та матеріали для механічної модифікації поверхні ОГ

Дослідження рельєфу поверхні пластинок оксиду графену та особливостей її пружно-пластичної деформації проводились на скануючому зондовому мікроскопі NanoScope IIIa Dimension 3000™ (рис. 5.1) в режимах атомно-силової мікроскопії (АСМ) та силової спектроскопії. Для проведення СЗЛ використовувались кремнієві зонди TESP (Brucker Inc.) із радіусом кривизни вістря 8-12 нм та кутом при вершині $\sim 22^\circ$. При коефіцієнті пружності консолі 42 Н/м зонди цього типу забезпечують контрольоване механічне навантаження на поверхню від 1 мкН до 32 мкН, а форма їх вістря забезпечує прийнятні умови для гравіювання (прорізання) поверхонь.

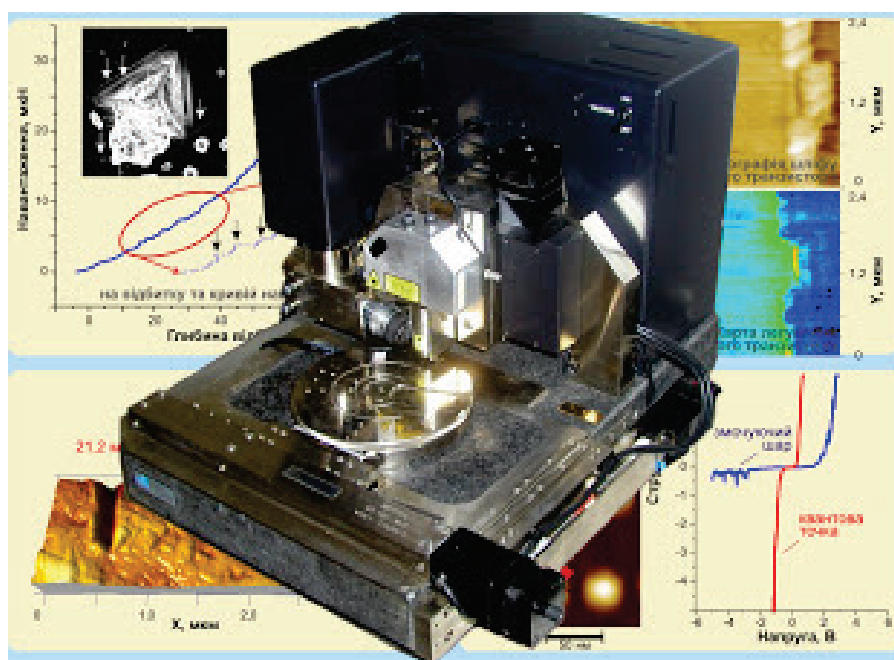


Рис. 5.1 Скануючий зондовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000™

5.2 Програмування траєкторії руху зонду для проведення механічної модифікації оксиду графену.

Для проведення досліджень поверхні оксиду графену використовувалось кероване переміщення зонду над поверхнею зразка. Для вирішення цієї задачі використовувалось середовище C++ і бібліотеки NanoScripts від виробника мікроскопу та створені динамічні бібліотеки із командами для управління сканером. Використовувались, зокрема, наступні функції із бібліотеки розробника:

- 1) `LithoMoveZ(depth, z_rate)` – вертикальне переміщення сканера, `depth` – абсолютне переміщення по осі Z, `z_rate` – швидкість руху сканера у вертикальному напрямі,
- 2) `LithoTranslate(x_size, y_size, rate)` – переміщення сканеру вздовж осей X та Y, `x_size`, `y_size` – абсолютні переміщення вздовж осей X та Y відповідно, `rate` – швидкість руху сканера в горизонтальних напрямках.

За допомогою цих функцій можна запрограмувати створення зображення будь-якого рівня складності із високою роздільною здатністю.

Для зчитування вузлових точок була написана програма в середовищі Matlab. Вона дозволяє дуже просто отримувати координати точок і на виході мати набір команд для управління рухом сканеру відповідно до синтаксису C++, при подальшому обробленні в якому можна отримати скрипт в потрібному для програмного забезпечення мікроскопу форматі, команди з якого і будуть власне виконуватись АСМ. Результат програмування траєкторії руху зонду представлено на рис. 5.2.

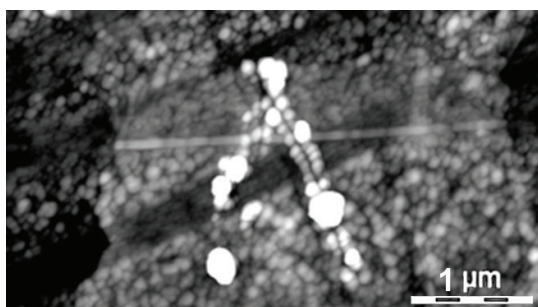


Рис. 5.2 Нанесена шляхом керованого переміщення зонду АСМ літера «А» на поверхні пластинки оксиду графену

5.3 Визначення оптимальних параметрів взаємодії зонду із поверхнею для проведення модифікації пластинок ОГ.

Пластинки ОГ у вихідному стані та із нанесеними отворами показані на рис. 5.3. Поверхня зразка є дещо неоднорідною. Причинами цього є насамперед присутність неоднорідностей плівки нікелю (зерниста структура та мікрозаглибини) а також характерні складки на пластинках ОГ. На оглядовому зображенні (рис. 5.3. (а)) добре видно три пластинки ОГ: малого розміру ліворуч-внизу, великого розміру в центральній частині та малого розміру, яка розміщена на центральній пластинці. Товщини всіх пластинок складають біля 10 нм, що з урахуванням товщини одного шару ОГ 0.7-0.8 нм, відповідає 12-14 моношарам ОГ. Для нанесення отворів була вибрана ділянка із двома пластинками ГО, що перекриваються. Більша товщина ОГ дозволила дещо зменшити вплив підкладки нікелю в даних АСМ спектроскопії. На зображенні рис. 4.1 (с) видно нанесені отвори на відстані 700нм один від одного. Краї отворів є чіткими без розривів пластинки ОГ на яких присутні навали (виступи) вичавленого матеріалу.

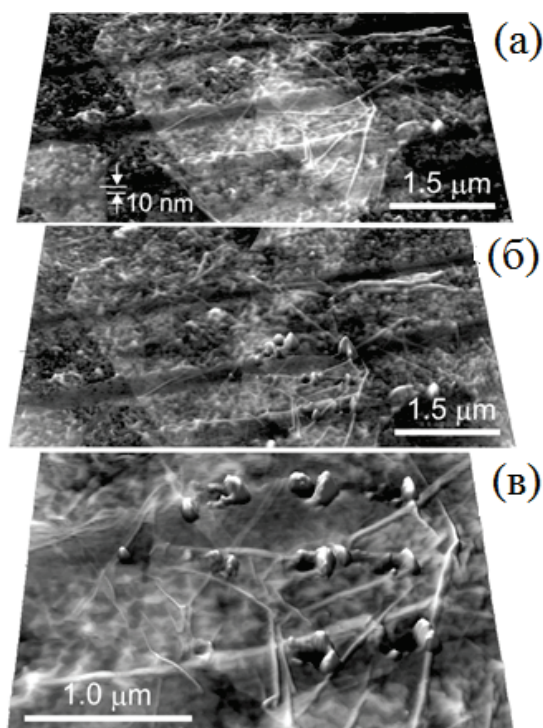


Рис. 5.3. АСМ зображення пластинки ОГ на плівці Ni перед формуванням матриці отворів (а) та із отворами (б). Збільшений фрагмент показаний на (в).

Силові криві (рис.5.4) мають складний характер і відображають специфіку зразка, що складається з пластинчатого шару ОГ, який не зв'язаний жорстко з підкладкою та плівки металу. Так, крива 1 на рис. 5.4 (а) показує пружний характер взаємодії зонду АСМ з пластинкою ОГ при силі навантаження 8.2 мкН. Хід кривих навантаження і розвантаження співпадає, а в поверхні відсутня заглибина в місці контакту. На АСМ зображеннях рельєфу ознак дефектів в місцях контакту також не було. При збільшенні навантаження (крива 2) проявилась пружно-пластична ділянка із характерними різкими стрибками («провалами») зонду вглиб ОГ. Ділянка розвантаження вказує на утворення заглибини біля 70 нм, а також характерними є осциляції сили взаємодії зонд-поверхня на ділянці відриву від поверхні. Це пояснюється адгезивними взаємодіями з участю фрагментів пластинки ОГ, які можуть коливатись у вертикальному напрямку не будучи зв'язаними з підкладкою. При значному збільшенні сили навантаження до 24 мкН зонд глибоко проникає в плівку нікелю, втискуючи фрагменти пластики ОГ в зоні контакту.

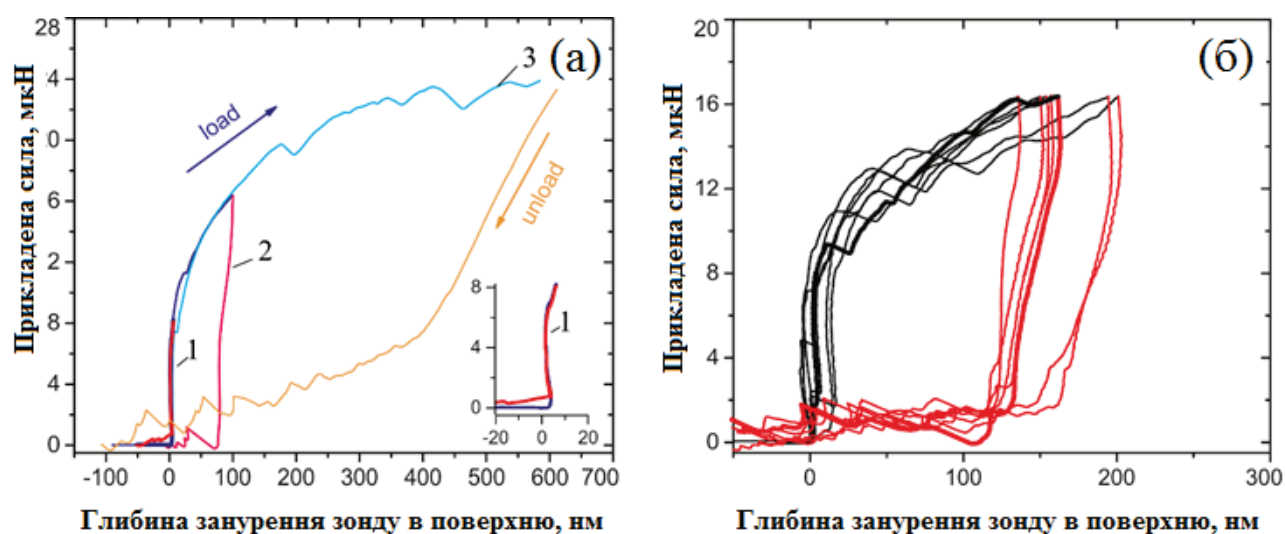


Рис. 5.4 Криві навантаження при формуванні матриці отворів в пластинці ОГ на нікелі при навантаженнях 8, 16 і 24 мкН (криві 1, 2, 3, відповідно) (а) та серія кривих при навантаженні 16 мкН, записаних з кроком 700 нм по поверхні ОГ (б).

Формування матриці отворів в ОГ (рис. 5.3 (в)) здійснювалось при максимальному навантаженні 16мкН. Відповідні криві приведені на рис. 5.4 (б). Криві неоднаково відтворюються в різних точках поверхні. Стрибки («провали») вглиб ОГ реєструються в різних точках кривих навантаженнях, але, в основному, при силі понад 8мкН. Очевидно, що такий характер кривих зумовлений великим значенням модуля пружності ОГ та шаруватою структурою. Так для одношарового ОГ за різними оцінками модуль пружності може складати від 200 до 1000ГПа. Тому цілком закономірною є пружна поведінка зразка при малих навантаженнях, не дивлячись на застосування гострого зонду із радіусом вістря біля 10нм.

5.4 Електричні властивості модифікованих пластинок оксиду графену

Було проведене модифікування поверхні пластинки ОГ шляхом нанесення матриці із шести отворів (рис. 5.5).

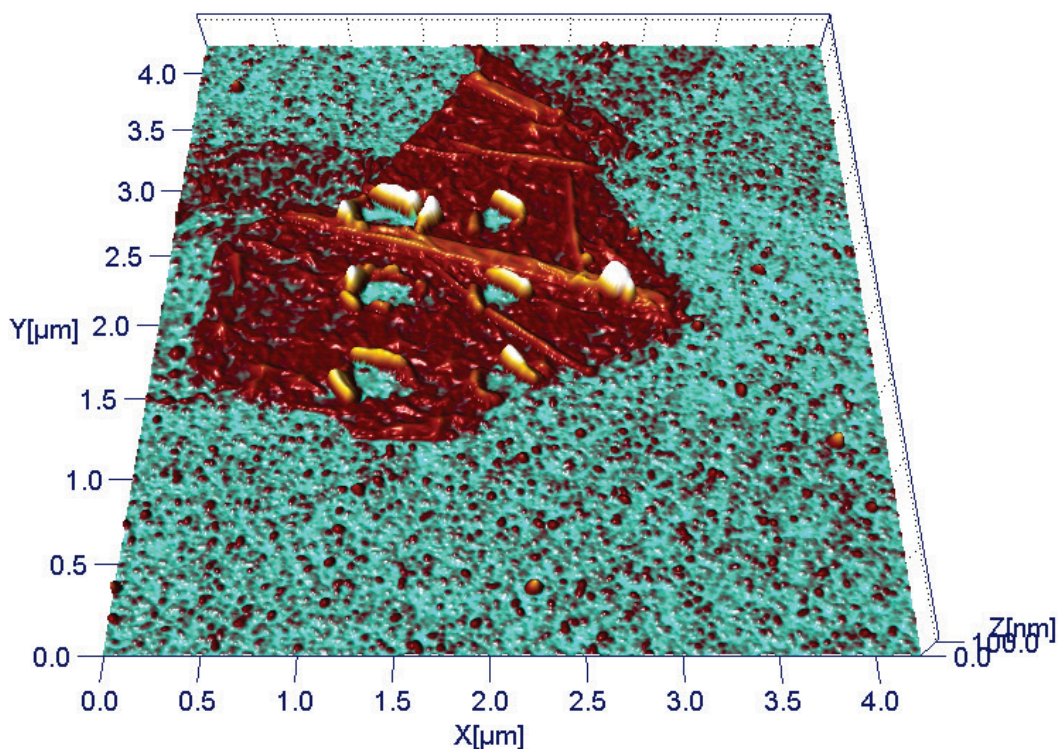


Рис. 5.5 Матриця із шести отворів на пластинці оксиду графену

На зображеннях, отриманих за допомогою скануючого зондового мікроскопу, працюючого в режимі скануючої Кельвін-зонд мікроскопії вдалось отримати розподіл різниці поверхневого потенціалу нікелю та оксиду графену по досліджуваний поверхні (рис. 5.6).

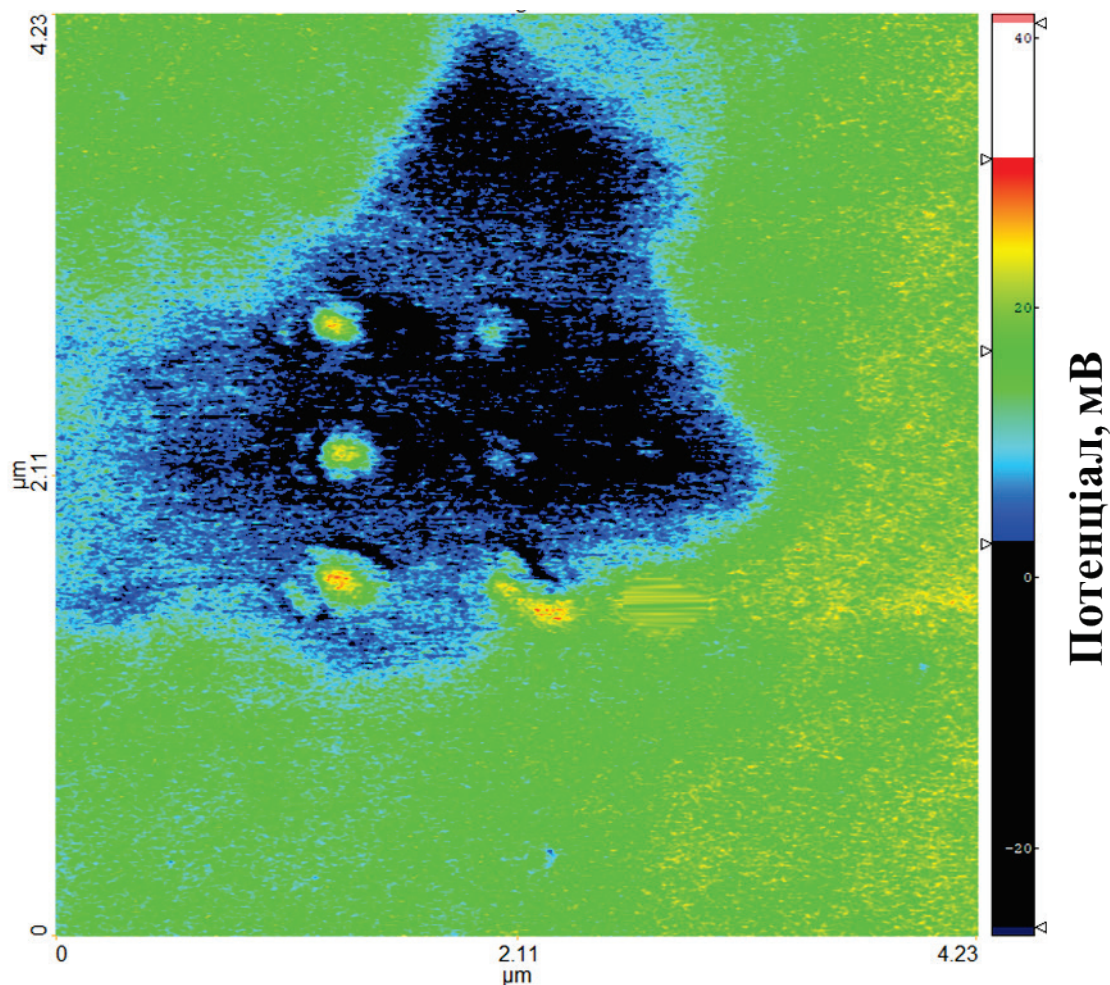


Рис. 5.6 СКЗМ зображення поверхні модифікованого флейку

В сформованих отворах спостерігається збільшення різниці поверхневого потенціалу нікель-ОГ. Це, ймовірно, спостерігається через видалення оксиду графену при модифікації, і досягненні власне нікелю, через що і спостерігається вищий сигнал від підкладки. На СКЗМ зображеннях не спостерігається так зване «гало» (як, наприклад, на рис. 4.7) навколо пластинок і по краях отриманих отворів. Воно з'являється після відпалу пластинок внаслідок появи більшої кількості дефектів. Таким чином, можливість контрольованого перетворення ОГ із діелектрика на провідник дозволяє отримувати потрібні властивості і, зокрема, впливати на сенсорні властивості.

5.5 Висновки

Таким чином, було реалізовано механічну модифікацію пластинок оксиду графену. Встановлено оптимальна сила навантаження взаємодії зонду із поверхнею, яка складає 16 мкН. Використовуючи отримані параметри нанесено матрицю дефектів на поверхні пластинки ОГ. Отримано АСМ та СКЗМ зображення поверхні. Із них видно, що вибране навантаження добре підходить для формування масивів отворів у пластинках ОГ без деформації плівки нікелю, на яку вони нанесені.

Така контрольована модифікація дозволить може суттєво підвищувати та встановлювати задану чутливість приладів, що можуть бути виготовлені на їх основі, наприклад, сенсорів для ацетону.

6. РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

6.1. Опис ідеї проекту

Таблиця 6.1.

Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Застосування СЗМ у якості літографічного інструменту	1.Лабораторні дослідження у різних галузях сучасних науки та техніки	Висока роздільна здатність
	2. Дослідницька робота у вищих навчальних закладах	Гнучкість, “maskless”-технологія, дешевизна

Таблиця 6.2.

Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту.

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка)	N (нейтральна сторона)	
		Мій проект	Конкурент 1	Конкурент 2	Конкурент 3			
1.	Економічні	200 у.о.	300 у.о.	100000 у.о.	5000 у.о.	+		
2.	Призначення	Літографія	Літографія	Літографія	Літографія			+
3.	Гнучкість	Висока	Висока	Низька	Низька		+	
4.	Maskless-технологія	Наявна	Наявна	Відсутня	Відсутня		+	
5.	Відсутність «краєвих» ефектів	Наявна	Відсутня	Відсутня	Відсутня	+		

Конкурент 1: електронна літографія;

Конкурент 2: ультрафіолетова літографія;

Конкурент 3: оптична літографія;

6.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 6.3

Технологічна здійсненність ідеї проекту.

п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
.	Застосування СЗМ у якості літографічного інструменту	Програмне та технічне забезпечення процесу	Наявна	Доступно
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: програмоване переміщення зонду атомно-силового мікроскопу				

6.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 6.4.

Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту.

п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
	Кількість головних гравців, од	2
	Загальний обсяг продаж, ум.од/рік	100 од / рік
	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Наявність конкурентноздатної послуги
	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Потребує
	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	150%

Ринок є привабливим для входження.

Таблиця 6.5.**Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту.**

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
	Гнучкість процесу (часта зміна шаблону)	Наукові лабораторії, академічні інститути	-	Літографія із нанометровою роздільною здатністю

Таблиця 6.6.**Фактори загроз.**

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Наявність кваліфікованих кадрів	Продукт є потребує інженерних навичок, тому потрібні люди з певною кваліфікацією	Пошук персоналу у науково-дослідних інститутах та організаціях
2.	Потреба в ресурсах	Для надання послуги потрібне вартісне обладнання	Залучення інвесторів, отримання грантів

Таблиця 6.7.**Фактори можливостей.**

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Спонукає покращувати роздільну здатність	Модернізація послуги
2.	Попит	Існування стійкого попиту означає, що більшість клієнтів зацікавлені у удосконаленні технології	Модернізація послуги

Таблиця 6.8.

Ступеневий аналіз конкуренції на ринку.

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції - олігополія	На ринку присутня невелика кількість компаній	Застосування передових технологій та залучення кваліфікованого персоналу
2. Рівень конкурентної боротьби - міжнародний	Місцезнаходження фірм не обмежується територіально;	Створювати веб-сайт компанії і наймати представників у різних країнах
3. Галузева ознака міжгалузева	Економічна боротьба між різними компаніями, які діють в одній галузі економіки, виробляють і реалізують однакові товари, що задовольняють одну й ту саму потребу.	Слідкувати за розробками конкурентів
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Конкуренція між товарами одного виду	Покращувати якість товару і знижувати його вартість
Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
5. За характером конкурентних переваг - цінова	Передбачає продаж послуги за більш низькими цінами, ніж конкуренти.	Продавати послугу за низькою вартістю.
6. За інтенсивністю - немарочна	Роль торгової марки значна	Реклама послуги

Таблиця 6.9.

Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером.

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
	Електронна літографія	УФ-літографія	Послуга надається розробниками	Вимоги до якості	Замінників немає
Висновки:	Інтенсивність висока, конкуренти давно на ринку	Інтенсивність низька, конкуренти давно на ринку	Постачальники не диктують умови на ринку	Послуга має бути якісною	Обмежень немає

Для забезпечення конкурентної спроможності на ринку при розробці товару необхідні кваліфіковані спеціалісти, що зробить послугу кращою.

Таблиця 6.10.

Обґрунтування факторів конкурентоспроможності.

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ступінь покращення характеристик літографії	Конкуренти не мають даного фактору, що має досить велике значення для нашого типу літографії
2.	Якість розробки з точки зору показників якості	Літографія має забезпечувати високу роздільну здатність без застосування «масок», що має велике значення для тонких плівок
3.	Наявність наукових ресурсів	Для покращення якості продукції та технологічного шляху потрібні наукові ресурси
4.	Економічний (ціна послуги)	Ціна не має бути висока, щоб знайти потенційних клієнтів.

Таблиця 6.11.**Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту.**

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з “ЗМ”						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1.	Ступінь покращення характеристик літографії	20							
2.	Якість розробки з точки зору показників якості	15							
3.	Наявність наукових ресурсів	18							
4.	Економічний (ціна товару)	15							

Таблиця 6.12.**Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту.**

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук наукових ресурсів, налагодження технології.	80 %	2 роки
2.	Пошук наукових ресурсів, налагодження технології.	55%	4 роки

Обрано альтернативу № 1.

6.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 6.13.

Вибір цільових груп потенційних споживачів.

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Наукові лабораторії, академічні інститути	Готові	Високий	Середня	Складна
Як цільову обрано групу №1.					

Таблиця 6.14.

Визначення базової стратегії розвитку.

п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1.	1	Надання товару важливих з точки зору споживача відмітних властивостей, які роблять товар відмінним від товарів конкурентів.	Надання відмітних властивостей послугі	Стратегія диференціації

Обрано стратегію диференціації

Таблиця 6.15.

Визначення базової стратегії конкурентної поведінки.

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1.	Так	Так	Так, показники якості	Зайняття конкурентної ніші

Таблиця 6.16.

Визначення стратегії позиціонування.

п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспро- можні позиції власного стартап- проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувані комплексну позицію власного проекту
1.	Висока роздільна здатність	Стратегія диференціа ції	Надання відмінних характеристик послуги	Клієнтоорієнтований підхід

6.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 6.17.

Визначення ключових переваг концепції потенційного товару.

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Покращення роздільної здатності літографії	Менші затрати на процес літографії	Нанометрова роздільна здатність, гнучкість та дешевизна

Таблиця 6.18.

Опис трьох рівнів моделі товару.

Рівні товару	Сутність та складові
I. Товар за задумом	СЗМ як літографічний інструмент
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики
	1. Підвищення роздільної здатності 2. Ціна 200 у.о. 3. Гнучкість та «maskless»-технологія 4. Дешевизна
	Якість: нанометрова роздільна здатність
	Марка: "ISP NASU"
III. Товар із підкріпленням	До надання послуги: індивідуальний підхід
	Після надання послуги: збереження технічної документації, наукові консультації

Таблиця 6.19.

Визначення меж встановлення ціни.

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
	-	400-100000 у.о.	50000 у.о. і вище	180 – 300 у.о.

Таблиця 6.20.

Формування системи збуту.

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Замовлення послуги при особистій зустрічі	Встановлення контакту, інформування.	Канал нульового рівня	Послугу надає установа особисто

Таблиця 6.21.

Концепція маркетингових комунікацій.

№ п/п	
Специфіка поведінки цільових клієнтів	Академічні наукові дослідження
Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Прямі - канал комунікації, коли інформація передається безпосередньо від інформатора до інформованої особи
Ключові позиції, обрані для позиціонування	Підвищення роздільної здатності, гнучкість, дешевизна
Завдання рекламного повідомлення	Поширення знань про устанovu та характеристики послуги серед можливих клієнтів.
Концепція рекламного звернення	Особистісний підхід, демонстрування універсальності за зручності послуги

6.6 Висновки

Зважаючи на проведений аналіз, можна зробити висновки про те, що існує можливість комерціалізації проекту (така послуга користуватиметься попитом серед різних наукових відділів чи лабораторій, які проводять вивчення об'єктів із субмікронними розмірами), а доступність, гнучкість та відносна дешевизна робить вказану методику ідеальним інструментом у сучасних академічних дослідженнях.

ВИСНОВКИ

Здійснено аналітичний огляд методик і технологічних можливостей скануючого зондового мікроскопу. Він дозволяє зробити висновок про те, що на сьогоднішній день він є одним із головних сучасних методів отримання відомостей про досліджувану поверхню в новітніх дослідженнях. Його функціональні можливості включають в себе не тільки отримання зображення поверхні, а й дослідження її електричних, магнітних властивостей, і крім того дозволяють ідентифікувати різні матеріали по їх різниці робіт виходу при застосуванні методик СКЗМ.

Здійснено аналітичний огляд методик зондових літографій. На його основі можна зробити висновок про що вони є потужним інструментом для новітніх досліджень в таких галузях науки як нанoeлектроніка, сенсорика, плазмоніка та багатьох інших. Завдяки таким властивостям як гнучкість, дешевизна та можливість одночасного контролю досліджуваної поверхні вони є ідеальним інструментом у сучасних академічних дослідженнях.

Проведено огляд властивостей, методів одержання та застосувань оксиду графену. Це дозволяє зробити висновок про високий потенціал цього матеріалу, і коли будуть відпрацьовані методи його масового виробництва та більше дослідженні його властивості, він займе свою нішу майже у всіх галузях сучасної науки та техніки.

Реалізовано процес відновлення оксиду графену шляхом температурного відпалу. Встановлено оптимальні параметри для здійснення цього процесу. Описана зміна морфологічних та електричних властивостей.

Здійснено механічну модифікацію пластинок оксиду графену, встановлені оптимальні параметри взаємодії зонду із поверхнею. Встановлено, що такий вплив поверхню ОГ на його поверхню може покращувати його властивості, зокрема при застосуванні у сенсориці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЛІТЕРАТУРИ

1. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний новгород / В. Л. Миронов // 2004.
2. Binning G. Scanning tunneling microscopy / G. Binning, H. Rohrer // Springer, Dordrecht, 1986. — С. 40–54.
3. Binnig G. Tunneling through a controllable vacuum gap / G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel // Applied Physics Letters. — 1982. — Vol. 40, No. 2. — P. 178–180.
4. Бараш Ю. С. Силы ван-дер-ваальса / Ю. С. Бараш. — Наука, 1988.
5. O'shea S. J. Conducting atomic force microscopy study of silicon dioxide breakdown / S. J. O'shea, R. M. Atta, M. P. Murrell, M. E. Welland // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. — 1995. — Vol. 13, No. 5. — P. 1945–1952.
6. Wang W. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices / W. Wang, T. Lee, M. A. Reed // Physical Review B. — 2003. — Vol. 68, No. 3. — P. 35416.
7. Olbrich A. Conducting atomic force microscopy for nanoscale electrical characterization of thin sio₂ / A. Olbrich, B. Ebersberger, C. Boit // Applied physics letters. — 1998. — Vol. 73, No. 21. — P. 3114–3116.
8. O'shea S. J. Characterization of tips for conducting atomic force microscopy / S. J. O'shea, R. M. Atta, M. E. Welland // Review of scientific instruments. — 1995. — Vol. 66, No. 3. — P. 2508–2512.
9. Lantz M. A. Characterization of tips for conducting atomic force microscopy in ultrahigh vacuum / M. A. Lantz, S. J. O'Shea, M. E. Welland // Review of scientific instruments. — 1998. — Vol. 69, No. 4. — P. 1757–1764.
10. Trenkler T. Evaluating probes for “electrical” atomic force microscopy / T.

Trenkler, T. Hantschel, R. Stephenson[et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. — 2000. — Vol. 18, No. 1. — P. 418–427.

11. TESPD - bruker afm probes / .

12. Jo A. Ultrahigh-density phase-change data storage without the use of heating / A. Jo, W. Joo, W.-H. Jin[et al.] // Nature nanotechnology. — 2009. — Vol. 4, No. 11. — P. 727.

13. Золот А. І. Використання локального анодного окислення для створення запам'ятовуючих наноприладів / А. І. Золот, М. І. Ходаковський, П. А. Мержвинський // 2012.

14. Балабанов И. Нанотехнологии. правда и вымысел / И. Балабанов, В. Балабанов. — Litres, 2017.

15. McCord M. A. Direct deposition of 10-nm metallic features with the scanning tunneling microscope / M. A. McCord, D. P. Kern, T. H. P. Chang // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena. — 1988. — Vol. 6, No. 6. — P. 1877–1880.

16. Baba M. Nanostructure fabrication by scanning tunneling microscope / M. Baba, S. Matsui // Japanese journal of applied physics. — 1990. — Vol. 29, No. 12R. — P. 2854.

17. Leclère P. Supramolecular assembly of conjugated polymers: from molecular engineering to solid-state properties / P. Leclère, M. Surin, P. Brocorens[et al.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. — 2006. — Vol. 55, No. 1–2. — P. 1–56.

18. Kozhukhov A. S. The initial stages of atomic force microscope based local anodic oxidation of silicon / A. S. Kozhukhov, D. V Scheglov, L. I. Fedina, A. V Latyshev // AIP Advances. — 2018. — Vol. 8, No. 2. — P. 25113.

19. Sun Z. Graphene chemistry: synthesis and manipulation / Z. Sun, D. K. James, J. M. Tour // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2011. — Vol. 2, No. 19. — P.

2425–2432.

20. Georgakilas V. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications / V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos[et al.] // Chemical Reviews. — 2012. — Vol. 112, No. 11. — P. 6156–6214.

21. Грайфер Е. Д. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е. Д. Грайфер, В. Г. Макотченко, А. С. Назаров[та ін.] // Успехи химии. — 2011. — Т. 80, № 8. — С. 784–804.

22. Елецкий А. В. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А. В. Елецкий, И. М. Искандарова, А. А. Книжник, Д. Н. Красиков // Успехи физических наук. — 2011. — Т. 181, № 3. — С. 233–268.

23. Novoselov K. S. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene / K. S. Novoselov, A. K. Geim, Sv. Morozov[et al.] // nature. — 2005. — Vol. 438, No. 7065. — P. 197.

24. Novoselov K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov[et al.] // science. — 2004. — Vol. 306, No. 5696. — P. 666–669.

25. Liu Y. Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors / Y. Liu, D. Yu, C. Zeng[et al.] // Langmuir. — 2010. — Vol. 26, No. 9. — P. 6158–6160.

26. Liu Y. Investigation on fluorescence quenching of dyes by graphite oxide and graphene / Y. Liu, C. Liu, Y. Liu // Applied Surface Science. — 2011. — Vol. 257, No. 13. — P. 5513–5518.

27. Geim A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nature materials. — 2007. — Vol. 6, No. 3. — P. 183.

28. Park S. Chemical methods for the production of graphenes / S. Park, R. S. Ruoff // Nature nanotechnology. — 2009. — Vol. 4, No. 4. — P. 217.

29. Колбасов Г. Я. Синтез восстановленного оксида графена из многослойных углеродных нанотрубок и его электрокаталитические свойства / Г. Я. Колбасов, М. О. Данилов, И. А. Слободянюк, И. А. Русецкий // Украинский химический журнал. — 2014. — № 7. — С. 3–22.
30. Мурадян В. Е. Превращение окиси графита в условиях ионного гидрирования / В. Е. Мурадян, М. Г. Езерницкая, В. И. Смирнова, Н. М. Кабаева // Журн. общ. химии. — 1991. — Т. 61, № 12. — С. 2626.
31. Li J. The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems / J. Li, X. Zeng, T. Ren, E. van der Heide // Lubricants. — 2014. — Vol. 2, No. 3. — P. 137–161.
32. Schniepp H. C. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide / H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister[et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. — 2006. — Vol. 110, No. 17. — P. 8535–8539.
33. Gómez-Navarro C. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets / C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner[et al.] // Nano letters. — 2007. — Vol. 7, No. 11. — P. 3499–3503.
34. Eda G. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material / G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla // Nature nanotechnology. — 2008. — Vol. 3, No. 5. — P. 270.
35. Stankovich S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner[et al.] // carbon. — 2007. — Vol. 45, No. 7. — P. 1558–1565.
36. Stankovich S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett[et al.] // nature. — 2006. — Vol. 442, No. 7100. — P. 282.
37. Li D. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets / D. Li, M. B. Müller, S. Gilje[et al.] // Nature nanotechnology. — 2008. — Vol. 3, No. 2. — P. 101.

38. Cai W. Synthesis and solid-state nmr structural characterization of ^{13}C -labeled graphite oxide / W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann[et al.] // *Science*. — 2008. — Vol. 321, No. 5897. — P. 1815–1817.
39. Hofmann U. Graphit und graphitverbindungen / U. Hofmann // *Ergebnisse der exakten naturwissenschaften*. — Springer, 1939. — P. 229–256.
40. Hummers Jr W. S. Preparation of graphitic oxide / W. S. Hummers Jr, R. E. Offeman // *Journal of the american chemical society*. — 1958. — Vol. 80, No. 6. — P. 1339.
41. Marcano D. C. Improved synthesis of graphene oxide / D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin[et al.] // *ACS nano*. — 2010. — Vol. 4, No. 8. — P. 4806–4814.
42. Brodie B. C. XIII. on the atomic weight of graphite / B. C. Brodie // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. — 1859. — Vol. 149. — P. 249–259.
43. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure / L. Staudenmaier // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 1898. — Vol. 31, No. 2. — P. 1481–1487.
44. Gao W. Graphite oxide: structure, reduction and applications / W. Gao. — Rice University, 2012.
45. Choi W. Synthesis of graphene and its applications: a review / W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 2010. — Vol. 35, No. 1. — P. 52–71.
46. Guo S. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications / S. Guo, S. Dong // *Chemical Society Reviews*. — 2011. — Vol. 40, No. 5. — P. 2644–2672.
47. Qu B. Layered SnS_2 -reduced graphene oxide composite—a high-capacity, high-rate, and long-cycle life sodium-ion battery anode material / B. Qu, C. Ma, G. Ji[et al.] //

Advanced materials. — 2014. — Vol. 26, No. 23. — P. 3854–3859.

48. Zhao Y. Significant impact of 2d graphene nanosheets on large volume change tin-based anodes in lithium-ion batteries: a review / Y. Zhao, X. Li, B. Yan[et al.] // Journal of Power Sources. — 2015. — Vol. 274. — P. 869–884.

49. Mensing J. P. Novel surfactant-stabilized graphene-polyaniline composite nanofiber for supercapacitor applications / J. P. Mensing, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul[et al.] // Composites Part B: Engineering. — 2015. — Vol. 77. — P. 93–99.

50. Hantel M. M. Graphite oxide and graphene oxide based electrode materials for electrochemical double layer capacitors / M. M. Hantel. — ETH Zurich, 2013.

51. Jeong H. T. Highly stretchable reduced graphene oxide (RGO)/single-walled carbon nanotubes (swnts) electrodes for energy storage devices / H. T. Jeong, B. C. Kim, M. J. Higgins, G. G. Wallace // Electrochimica Acta. — 2015. — Vol. 163. — P. 149–160.

52. Шульга Ю. М. Углеродные наноструктуры, восстановленные из оксида графита, как материалы для электродов суперконденсаторов / Ю. М. Шульга, Н. Ю. Шульга, Ю. Н. Пархоменко // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. — 2015. — №. 3. — С. 157–167.